

SÉRIE A, n° 324

N° D'ORDRE : 405

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention : Sciences)

PAR

**FONG CHE-TCHUEN**

馮 式 權

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES COMPLEXES  
POLYNUCLÉAIRES DU COBALT

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

Soutenues le 1938, devant la Commission d'examen.

15 NOV 1938

---

MM. M. GUICHARD, *Président.*

P. JOB

P. AUGER

} *Examineurs.*

---

PARIS

JOUVE & C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

---

1938



SÉRIE A, N° 321

N° D'ORDRE : 405

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention : Sciences)

PAR

**FONG CHE-TCHUEN**

馮 式 權

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES COMPLEXES  
POLYNUCLÉAIRES DU COBALT

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

Soutenues le 1938, devant la Commission d'examen.

---

MM. M. GUICHARD, *Président.*

P. JOB  
P. AUGER } *Examineurs.*

---

PARIS

JOUVE & C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

---

1938

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen honoraire* . . . M. MOLLIARD.

*Doyen* . . . . . C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe

*Professeurs honoraires*



H. LEBESGUE.  
A. FERNBACH.  
Emile PICARD.  
Léon BRILLOUIN.  
GUILLET.  
PÉCHARD.  
FREUNDLER.  
AUGER.

BLAISE.  
DANGEARD.  
LESPIEAU.  
MARCHIS.  
VESSIOT.  
PORTIER.  
MOLLIARD.  
LAPICQUE.

G. BERTRAND  
ABRAHAM.  
Ch. FABRY.  
Léon BERTRAND.  
WINTREBERT.  
DUBOSCQ.  
BOHN.

## PROFESSEURS

|                                  |                                                       |                                |                                                   |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------|
| M. CAULLERY . . . T              | Zoologie (Evolution des êtres organisés).             | H. BÉGHIN . . . T              | Mécanique physique et expérimentale.              |
| G. URBAIN . . . T                | Chimie générale.                                      | FOCH . . . . .                 | Mécanique expérimentale des fluides.              |
| Emile BOREL . . . T              | Calcul des probabilités et Physique mathématique.     | PAUTHENIER . . .               | Physique (P. C. B.).                              |
| Jean PERRIN . . . T              | Chimie physique.                                      | De BROGLIE . . . T             | Théories physiques.                               |
| E. CARTAN . . . T                | Géométrie supérieure.                                 | CHRÉTIEN . . . .               | Optique appliquée.                                |
| A. COTTON . . . T                | Recherches physiques.                                 | P. JOB . . . . .               | Chimie générale.                                  |
| J. DRACH . . . T                 | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.             | LABROUSTE . . .                | Physique du Globe.                                |
| Charles PÉREZ . . T              | Zoologie.                                             | PRENANT . . . . T              | Anatomie et histologie comparées.                 |
| E. RABAUD . . . T                | Biologie expérimentale.                               | VILLEY . . . . .               | Mécanique physique et expérimentale.              |
| M. GUICHARD . . .                | Chimie minérale.                                      | COMBES . . . . . T             | Physiologie végétale.                             |
| Paul MONTEL . . . T              | Théorie des fonctions et Théorie des transformations. | GARNIER . . . . . T            | Mathématiques générales.                          |
| L. BLARINGHEM . T                | Botanique.                                            | PÉRÈS . . . . .                | Mécanique théorique des fluides.                  |
| G. JULIA . . . . . T             | Mécanique analytique et Mécanique céleste.            | HACKSPILL . . . .              | Chimie (P. C. B.).                                |
| C. MAUGUIN . . . T               | Minéralogie.                                          | LAUGIER . . . . . T            | Physiologie générale.                             |
| A. MICHEL-LÉVY . T               | Pétrographie.                                         | TOUSSAINT . . . .              | Technique Aéronautique.                           |
| H. BÉNARD . . . T                | Mécanique expérimentale des fluides.                  | M. CURIE . . . . .             | Physique (P. C. B.).                              |
| A. DENJOY . . . T                | Application de l'analyse à la Géométrie.              | G. RIBAUD . . . . T            | Hautes températures.                              |
| L. LUTAUD . . . T                | Géographie physique et Géologie dynamique.            | CHAZY . . . . . T              | Mécanique rationnelle.                            |
| Eugène BLOCH . . T               | Physique.                                             | GAULT . . . . .                | Chimie (P. C. B.).                                |
| G. BRUHAT . . . T                | Physique théorique et Physique céleste.               | CROZE . . . . .                | Recherches physiques.                             |
| E. DARMOIS . . . T               | Enseignement de Physique.                             | DUPONT . . . . . T             | Théories chimiques.                               |
| A. DEBIERNE . . . T              | Physique générale et Radioactivité.                   | LANQUINE . . . . T             | Géologie structurale et Géologie appliquée.       |
| A. DUFOUR . . . T                | Physique (P. C. B.).                                  | VALIRON . . . . .              | Mathématiques générales.                          |
| L. DUNOYER . . . T               | Optique appliquée.                                    | BARRABÉ . . . . .              | Géologie structurale et géologie appliquée.       |
| A. GUILLIERMOND . T              | Botanique.                                            | MILLOT . . . . .               | Biologie animale (P. C. B.).                      |
| M. JAVILLIER . . . T             | Chimie biologique.                                    | F. PERRIN . . . . .            | Théories physiques.                               |
| ROBERT-LÉVY . . . T              | Physiologie comparée.                                 | VAYON . . . . .                | Chimie organique.                                 |
| F. PICARD . . . .                | Zoologie (Evolution des êtres organisés).             | G. DARMOIS . . . .             | Calcul des Probabilités et Physique mathématique. |
| Henri VILLAT . . . T             | Mécanique des fluides et applications.                | CHATTON . . . . . T            | Biologie maritime.                                |
| Ch. JACOB . . . . T              | Géologie.                                             | AUBEL . . . . .                | Chimie biologique.                                |
| P. PASCAL . . . . T              | Chimie minérale.                                      | J. BOURCART . . .              | Géographie physique et Géologie dynamique.        |
| M. FRÉCHET . . . T               | Calcul différentiel et Calcul intégral.               | M <sup>me</sup> JOLIOT-CURIE . | Physique générale et Radioactivité.               |
| E. ESCLANGON . . . T             | Astronomie.                                           | PLANTEFOL . . . .              | Biologie végétale (P. C. B.).                     |
| M <sup>me</sup> RAMANT-LUCAS . T | Chimie organique.                                     | CABANNES . . . . .             | Enseignement de Physique.                         |
|                                  |                                                       | GRASSÉ . . . . .               | Biologie animale (P. C. B.).                      |
|                                  |                                                       | PRÉVOST . . . . .              | Chimie (P. C. B.).                                |

Secrétaire . . . . . A. PACAUD.  
Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS

A MA FEMME



A MON MAITRE

MONSIEUR P. JOB

Professeur à la Sorbonne

*Hommage de profonde gratitude.*



# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES COMPLEXES POLYNUCLÉAIRES DU COBALT

---

## INTRODUCTION

---

Le cobalt forme des composés où le radical complexe contient plusieurs atomes centraux liés entre eux par des groupes polycoordonnés qui servent de « pont » entre ces atomes, ce sont les complexes polynucléaires. On les divise généralement en deux groupes ; l'un plus important et plus intéressant comprend tous ceux dont les ponts sont constitués tout au moins en partie par des radicaux qui possèdent une coordinence différente de leur coordinence habituelle. Ils sont préparés en général à partir de deux matières premières obtenues par oxydation d'un sel de cobalt divalent en solution ammoniacale : le chlorure « mélando » <sup>(1)</sup> et le sulfate « fusco » de Frémy <sup>(2)</sup> ou sulfate de Vortmann <sup>(3)</sup>.

Ce groupe de complexes polynucléaires est connu depuis longtemps. Frémy <sup>(2)</sup>, Vortmann <sup>(4)</sup> et Jörgensen <sup>(5)</sup> en ont déjà commencé l'étude. Mais la plupart des connaissances dans ce domaine sont dues à Werner et ses élèves <sup>(6)</sup>. Grâce aux travaux de Werner, les propriétés de ces complexes ont été bien étudiées, les préparations perfectionnées, et la constitution établie d'après sa théorie de coordinence.

Malgré tout, il en est resté encore beaucoup à faire dans ce domaine. Tout d'abord, les méthodes de préparation de Werner ne sont certainement pas parfaites. Après Werner, leur étude a été abandonnée. Aussi quelques sels n'ont-ils

été obtenus qu'une seule fois par Werner, et personne n'a jamais vérifié leur existence. Il reste peut-être encore des sels nouveaux dans ce domaine. En dehors de quelques complexes étudiés expérimentalement par Matsuno par sa méthode de pouvoir floculant (?), aucune détermination expérimentale n'a été faite de leur constitution.

Nous avons travaillé sur les complexes polynucléaires obtenus à partir du sulfate de Vortmann. Nous avons cherché de nouvelles méthodes plus pratiques de préparation des sels  $\mu$ -amino-ol-octammine et  $\mu$ -amino-octammonio-hydrine. Ensuite nous avons essayé d'obtenir des sels nouveaux dans la série des sels  $\mu$ -amino-octammine. Nous avons recommencé une détermination qui n'avait pas été réussie par Werner, celle de l'oxygène libérable dans le sel  $\mu$ -amino-peroxo-octammine par titrimétrie.

Pour l'étude de la constitution nous n'employons pas seulement les méthodes connues depuis longtemps telles que la mesure de conductivité électrique. Nous avons adopté une nouvelle méthode pour étudier les complexes. C'est la méthode ingénieuse découverte récemment par Muller <sup>(8)</sup> pour étudier la constitution du sel en solution par l'abaissement moléculaire du point d'eutexie. Elle est préférable pour étudier des sels instables, parce qu'elle permet de travailler au-dessous de 0° C.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie B. de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. Il m'est impossible d'exprimer comme je le voudrais ma plus respectueuse reconnaissance et mes plus profonds remerciements à mon maître M. le Professeur P. Job pour son accueil si bienveillant et ses conseils si précieux.

Je remercie sincèrement M. le Professeur V. Lombard et M. M. Mathieu pour leur amabilité si cordiale.

Pendant toutes mes recherches, M. Li Lin-Yu, Recteur de l'Université Franco-Chinoise de Peiping ; M. Li Shou-Houa, Vice-président de l'Académie Nationale de Peiping ; M. Tchéou Fa-Ki, Directeur de la Section de Chimie de l'Université Franco-Chinoise de Peiping, n'ont pas cessé de

me prodiguer des encouragements. C'est pour moi un devoir et plaisir de leur exprimer ici ma vive reconnaissance.

Que mon cher camarade M. Tchang Te-Lou veuille bien trouver ici l'expression de tous mes remerciements pour son débimètre construit spécialement pour mon travail.

Enfin j'exprime toute ma gratitude à l'Université Franco-Chinoise de Peiping et à l'Association Universitaire Franco-Chinoise de l'Université de Lyon, grâce auxquelles mon séjour en France a été rendu possible.

---

## CHAPITRE I

### MÉTHODE D'ÉTUDE

---

Werner a attribué aux complexes polynucléaires des formules de constitution tout à fait théorique <sup>(6)</sup> mais un petit nombre seulement de ces formules a été vérifié par Matsuno par l'étude du pouvoir flocculant <sup>(7)</sup>. Aussi nous avons recherché la constitution de certains complexes polynucléaires à l'aide de deux méthodes consistant à déterminer le nombre d'ions existants dans la solution aqueuse de ces complexes, à savoir :

- 1° Mesure de la conductivité électrique,
- 2° Etude de l'abaissement du point d'eutexie.

### CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

On peut déterminer la formule des complexes par la mesure de leur conductivité moléculaire. Pour une même dilution, les conductivités moléculaires de sels renfermant un même nombre d'ions dans ses solutions aqueuses sont très voisines. Nous opérons sur les complexes polynucléaires en solution aqueuse pour une concentration de 0,001 molécule-gramme par litre à la température de 18° C.

Pour les complexes instables en solution aqueuse, nous mesurons les conductivités moléculaires en fonction du temps en minutes. En traçant la courbe nous obtenons la conductivité moléculaire à l'origine. Nous ajoutons 0,001 molécule-gramme d'acide ou de sel dont l'anion se retrouve à l'extérieur ou à l'intérieur du complexe et nous étudions

leur influence sur la transformation de ce dernier. Pour faciliter les comparaisons, nous faisons des mesures en présence d'acide ou de sel et nous retranchons la conductivité moléculaire due à l'acide ou au sel ajouté.

## L'ABAISSMENT DU POINT D'EUTEXIE

### PRINCIPE

En outre de la méthode de cryoscopie ordinaire, Cornec et Muller <sup>(9)</sup> ont décrit une nouvelle méthode de l'abaissement du point d'eutexie. Cette méthode a été étudiée en détail et complétée par Muller <sup>(8)</sup>.

Si l'on ajoute une certaine quantité d'une substance soluble dans un eutectique glace-sel ou glace-sels, le point d'eutexie s'abaisse. Pour chaque abaissement de température  $\Delta$  on peut calculer l'abaissement moléculaire  $K$  suivant la formule :

$$K = \frac{\Delta M}{p},$$

où  $M$  est la masse moléculaire de substance ajoutée,  $p$  est le poids de cette substance en grammes dans 100 gr. d'eau. En traçant la courbe d'abaissement moléculaire  $K$  en fonction de la concentration  $p/M$ , on obtient l'abaissement moléculaire à l'origine  $K_0$ . Si la substance ajoutée est un non-électrolyte, elle donne le même abaissement moléculaire à l'origine. Si c'est un électrolyte, l'abaissement moléculaire à l'origine est simple, double, triple..... suivant que sa molécule renferme 1, 2, 3,..... ions différents de ceux du sel de fond de l'eutectique.

Muller a étudié quelques sels simples et quelques acides par cette méthode. Nous avons pensé qu'elle peut s'appliquer aux études de sels complexes. Comme on opère toujours au dessous de 0° C, elle serait intéressante surtout dans le cas de sels complexes instables en solution aqueuse.

## APPAREIL ET MÉTHODE DE TRAVAIL

Nous avons travaillé suivant la dernière méthode de Muller (<sup>10</sup>) à l'aide de l'appareil analogue à celui de Cornec et Kromback (<sup>11</sup>) et de Muller (<sup>12</sup>), représenté figure 1.

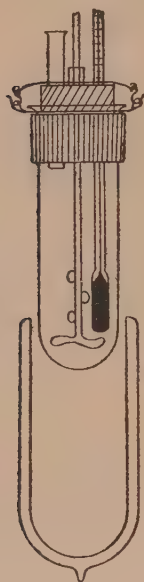


FIG 1.

L'appareil consiste en un tube en pyrex à fond fermé de 170 mm. de hauteur et de 52 mm. de diamètre. Il est fermé au moyen d'un grand bouchon fixé à demeure sur un support universel. Le bouchon porte un tube à entonnoir servant à l'introduction des produits ; il est traversé par un thermomètre Roberteau en centième de degré. En son centre se trouve un tube en verre servant de logement à l'agitateur.

L'agitateur est constitué par une tige en verre portant deux ou trois ailettes disposées en palier et munie à son extrémité d'une hélice. La vitesse de rotation est de 1200 tours par minute. Les lectures de la température sont faites à l'aide d'une loupe.

150 gr. d'eau et une quantité convenable de sel sont placés dans le grand tube en pyrex qu'on fixe solidement au bouchon au moyen de crochets. Le mélange étant agité, on fait plonger la partie inférieure du tube dans un bain-réfrigérant. Lorsque la température convenable est atteinte, on enlève le bain froid et on coiffe le tube du vase de Dewar argenté. Ensuite, on introduit le sel de fond puis aussitôt un germe de glace, si c'est utile. On fait les lectures de température toutes les minutes.

Pour les complexes stables nous travaillons de la même manière que Muller. Pour ceux qui sont instables nous refroidissons d'abord l'eau seule au-dessous de 0° C., nous introduisons doucement la substance étudiée, nous continuons à refroidir et nous travaillons comme d'habitude.

# ABAISSMENT DU POINT D'EUTEXIE GLACE-CHLORATE DE POTASSIUM

Les sels de fond ( $\text{NO}^3\text{K}$ ,  $\text{NH}^4\text{Cl}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN}^6)\text{K}^3$ , etc.) employés par Muller donnent des solutions saturées dans lesquelles les complexes que nous voulions étudier sont très peu solubles. Il serait donc impossible d'appliquer la méthode. Nous avons recherché un autre sel de fond moins soluble dans l'eau que les sels cités déjà, mais dont la solution saturée permettrait encore la dissolution d'une quantité notable de complexe polynucléaire.

Nous nous sommes adressé à l'eutectique glace-chlorate de potassium dont la composition déterminée par analyse est  $\text{H}_2\text{O} : 100$ ,  $\text{ClO}^3\text{K} : 3,08$  et dont le point d'eutexie est  $- 0^{\circ},804 \text{ C.}$

L'abaissement moléculaire à l'origine,  $\text{K}_0$ , de quelques non-électrolytes et électrolytes est déterminé en traçant pour chacun la courbe abaissements moléculaires-concentrations (fig. 2).

Voici les résultats d'abaissement moléculaire à l'origine mesurés :

| Substance .....                    | $\text{K}_0$           |
|------------------------------------|------------------------|
| Saccharose.....                    | 19,6                   |
| Urée .....                         | 19,2                   |
| $\text{KBr}_3$ .....               | 18,4                   |
| $\text{NO}^3\text{K}$ .....        | 19,8                   |
| $\text{NH}^4\text{Cl}$ .....       | $36,2 = 2 \times 18,1$ |
| $\text{NaCl}$ .....                | $38,8 = 2 \times 19,4$ |
| $\text{NO}^3\text{Na}$ .....       | $38,8 = 2 \times 19,4$ |
| $(\text{COO})^2\text{Na}^2$ .....  | $56 = 3 \times 18,7$   |
| $\text{CO}^3\text{Na}^2$ .....     | $58 = 3 \times 19,3$   |
| $\text{SO}^4\text{Na}^2$ .....     | $56 = 3 \times 18,7$   |
| $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ ..... | $56 = 3 \times 18,7$   |

La constante de l'eutectique glace-chlorate de potassium est voisine de 18,9.

En général, les courbes d'abaissements moléculaires en fonction de concentration dans cet eutectique sont plus incurvées que pour les eutectiques à sel de fond très soluble.

| p                                | p/M     | $\Delta$ | K    | p                                                             | p/M     | $\Delta$ | K    |
|----------------------------------|---------|----------|------|---------------------------------------------------------------|---------|----------|------|
| Saccharose : M = 342,16.         |         |          |      | NO <sup>+</sup> Na : M = 85,005.                              |         |          |      |
| 6,665                            | 0,0195  | 0,382    | 19,7 | 1,000                                                         | 0,0118  | 0,425    | 36,1 |
| 10,00                            | 0,0292  | 0,555    | 19,1 | 2,000                                                         | 0,0235  | 0,810    | 34,4 |
| 13,40                            | 0,0392  | 0,759    | 19,4 | 3,000                                                         | 0,0353  | 1,183    | 33,5 |
| 16,74                            | 0,0489  | 0,964    | 19,8 | 4,000                                                         | 0,0471  | 1,554    | 33,0 |
| 20,00                            | 0,0585  | 1,197    | 20,5 | 5,000                                                         | 0,0588  | 1,921    | 32,7 |
| 23,33                            | 0,0682  | 1,354    | 19,9 | 6,000                                                         | 0,0706  | 2,288    | 32,4 |
| 26,67                            | 0,0779  | 1,515    | 19,4 |                                                               |         |          |      |
| Urée : M = 60,047.               |         |          |      | (COO) <sup>2</sup> Na <sup>+</sup> : M = 133,994.             |         |          |      |
| 1,203                            | 0,0200  | 0,385    | 19,2 | 0,500                                                         | 0,00373 | 0,204    | 53,4 |
| 2,404                            | 0,0400  | 0,742    | 18,5 | 1,000                                                         | 0,00746 | 0,386    | 51,7 |
| 4,808                            | 0,0801  | 1,435    | 17,9 | 1,500                                                         | 0,0112  | 0,556    | 49,7 |
| 7,212                            | 0,1201  | 2,111    | 17,6 | 2,000                                                         | 0,0149  | 0,721    | 48,3 |
| 9,612                            | 0,1601  | 2,735    | 17,1 |                                                               |         |          |      |
| KBr : M = 119,02.                |         |          |      | CO <sup>2</sup> Na <sup>2</sup> : M = 105,994.                |         |          |      |
| 1,200                            | 0,0101  | 0,204    | 20,2 | 0,500                                                         | 0,00472 | 0,263    | 54,1 |
| 2,401                            | 0,0202  | 0,454    | 22,5 | 1,000                                                         | 0,00943 | 0,471    | 49,9 |
| 3,601                            | 0,0303  | 0,723    | 23,9 | 1,500                                                         | 0,0142  | 0,682    | 48,2 |
| 6,001                            | 0,0500  | 1,291    | 25,0 | 2,000                                                         | 0,0189  | 0,884    | 46,7 |
| 8,401                            | 0,0700  | 1,867    | 26,4 | 2,500                                                         | 0,0236  | 1,064    | 45,1 |
|                                  |         |          |      | 3,000                                                         | 0,0283  | 1,253    | 44,3 |
| NO <sup>+</sup> K : M = 101,11.  |         |          |      | SO <sup>+</sup> Na <sup>2</sup> : M = 142,06                  |         |          |      |
| 1,203                            | 0,0119  | 0,244    | 20,5 | 0,292                                                         | 0,00205 | 0,112    | 54,6 |
| 2,405                            | 0,0239  | 0,480    | 20,1 | 0,585                                                         | 0,00412 | 0,214    | 52,1 |
| 4,801                            | 0,0475  | 1,006    | 21,1 | 1,156                                                         | 0,00814 | 0,401    | 49,3 |
| 7,200                            | 0,0712  | 1,462    | 20,1 | 2,001                                                         | 0,0141  | 0,671    | 47,6 |
| 9,600                            | 0,0949  | 1,913    | 20,2 | 2,829                                                         | 0,0199  | 0,898    | 45,1 |
|                                  |         |          |      | 3,641                                                         | 0,0262  | 1,128    | 44,0 |
| NH <sup>+</sup> Cl : M = 53,496. |         |          |      | SO <sup>+</sup> (NH <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> : M = 132,14. |         |          |      |
| 0,869                            | 0,0162  | 0,575    | 35,4 | 0,750                                                         | 0,00568 | 0,296    | 52,2 |
| 1,337                            | 0,0250  | 0,883    | 35,3 | 1,500                                                         | 0,0127  | 0,549    | 48,3 |
| 1,769                            | 0,0330  | 1,153    | 34,9 | 2,000                                                         | 0,0151  | 0,718    | 47,3 |
| 2,405                            | 0,0450  | 1,559    | 34,7 | 2,750                                                         | 0,0208  | 0,960    | 46,1 |
| 3,075                            | 0,0576  | 1,990    | 34,6 | 3,500                                                         | 0,0278  | 1,168    | 44,1 |
| 3,879                            | 0,0725  | 2,455    | 33,9 | 5,000                                                         | 0,0378  | 1,598    | 42,2 |
|                                  |         |          |      | 6,000                                                         | 0,0505  | 1,979    | 40,2 |
| NaCl : M = 58,454.               |         |          |      |                                                               |         |          |      |
| 0,500                            | 0,00855 | 0,321    | 37,5 |                                                               |         |          |      |
| 1,000                            | 0,0171  | 0,626    | 36,6 |                                                               |         |          |      |
| 2,000                            | 0,0342  | 1,210    | 35,4 |                                                               |         |          |      |
| 3,000                            | 0,0513  | 1,798    | 35,0 |                                                               |         |          |      |
| 4,000                            | 0,0684  | 2,390    | 34,9 |                                                               |         |          |      |
| 5,000                            | 0,0855  | 2,998    | 35,1 |                                                               |         |          |      |

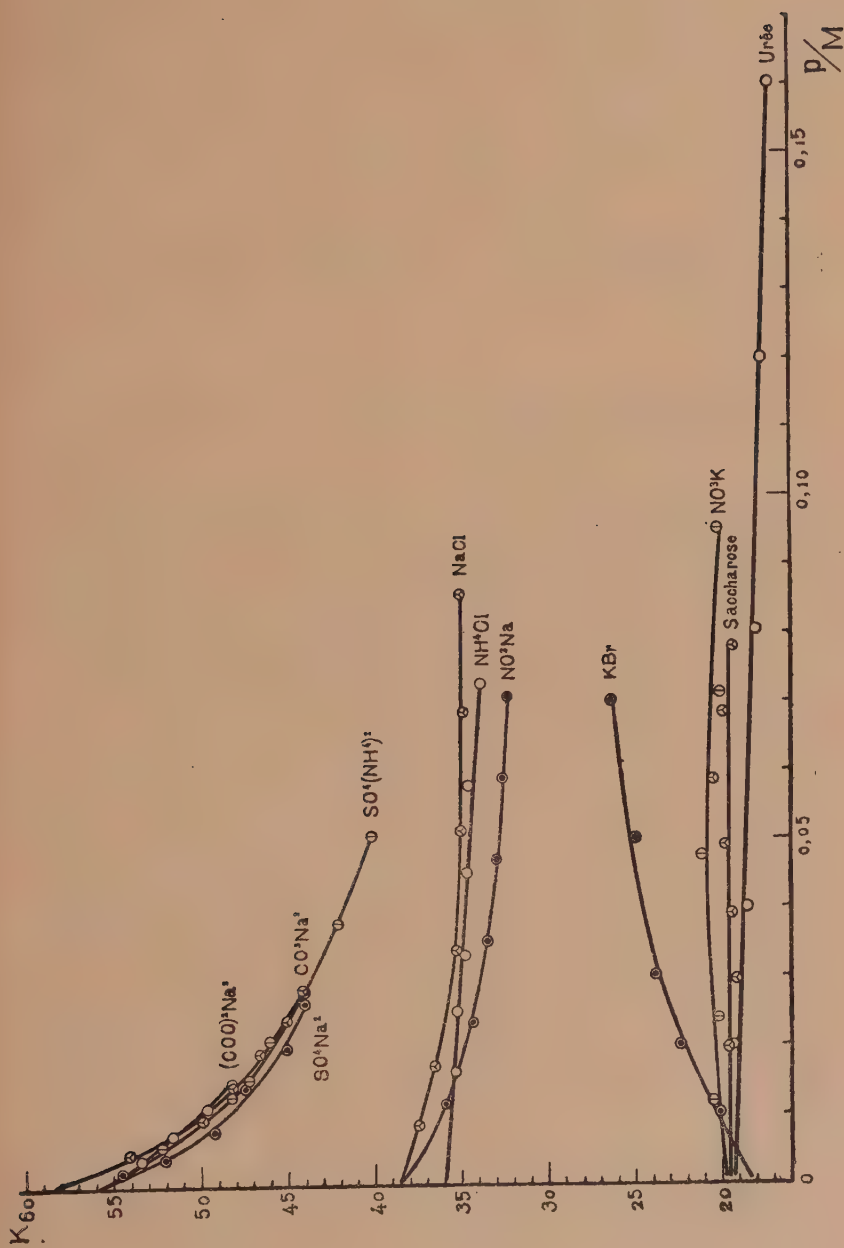


Fig. 2.

## CHAPITRE II

### PRÉPARATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

---

#### PRÉPARATION DU SULFATE DE VORTMANN

Le sulfate de Vortmann <sup>(2)</sup>, connu depuis Frémy <sup>(3)</sup> comme un sel « fusco », est la matière première de nombreux complexes polynucléaires du cobalt. La préparation de ce sel a été établie par Werner <sup>(13)</sup>. En principe, elle ne comporte que l'oxydation du nitrate de cobalt en solution ammoniacale sous l'action d'un courant d'air.

Au début nous avons préparé ce sulfate de Vortmann suivant la méthode de Werner, mais le rendement varie beaucoup suivant les différentes expériences ; parfois la quantité de sulfate obtenu n'a été que la moitié de celle indiquée par Werner, 14 gr. de sulfate de Vortmann pour 100 gr. de nitrate de cobalt cristallisé. Puisque la température, les concentrations en nitrate de cobalt et en ammoniacque sont toujours les mêmes, cette variation est sans doute due à un mauvais réglage du courant d'air.

Pour rechercher quel était le débit d'air correspondant au rendement maximum en sulfate de Vortmann, nous avons monté les appareils représentés sur la figure 3. L'air comprimé sorti du robinet entre d'abord dans un grand flacon de 10 litres, A, dont les deux tubulaires éloignées sont liées l'une à une soupape à mercure à pression constante, B, et l'autre à un manomètre, C. Ce dispositif permet un bon réglage de la pression de l'air comprimé. Le débit

d'air est mesuré par un débitmètre de type Tchang Te-Lou, D; c'est un petit appareil métallique muni d'un manomètre gradué directement en débit. Avant le débitmètre se place un robinet, E, pour régler le débit. Pour laver l'air et éviter le dépôt d'eau et de poussière dans le débitmètre, on le fait passer à travers un flacon d'acide sulfurique concentré, F, et une colonne de potasse caustique solide, G, et enfin un

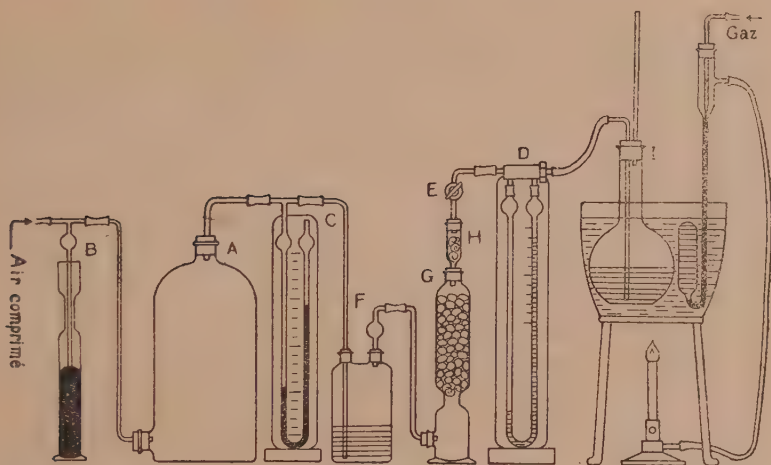


FIG. 3.

filtre de coton, H. L'air lavé, desséché et filtré entre dans le ballon à réaction, I (capacité un litre et demi), qui est placé dans un thermostat chauffé au gaz muni d'un régulateur.

On verse une solution filtrée de 100 gr. de nitrate de cobalt cristallisé  $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissous dans 100 cc. d'eau dans 1 litre d'ammoniaque à 20 %. On met cette liqueur brune dans le ballon à réaction maintenu à 30°-32° C. On fait passer l'air pendant huit heures, puis transvase la solution ammoniacale oxydée dans deux ballons d'un litre et demi où de deux litres.

La solution abandonnée pendant au moins une nuit (elle ne se décompose pas à la température ordinaire au bout de plus d'une semaine) est ensuite neutralisée par de l'acide sulfurique dilué (1 : 5) au-dessous de 10° C. Si le flacon est

refroidi par un mélange-réfrigérant, la neutralisation ne dure qu'environ trois quarts d'heure. La neutralisation est terminée quand la solution a produit un grand dégagement gazeux et quand elle est devenue rouge.

On laisse reposer la liqueur neutralisée pendant au moins deux heures et la filtre à la trompe. Les fins cristaux brun-noir obtenus sont lavés à l'eau jusqu'à ce que le filtrat rouge clair devienne jaune en quelques minutes. Le sel obtenu est desséché dans le vide sur l'acide sulfurique concentré.

Le rendement en sulfate de Vortmann, même avec ces dispositifs, n'est pas très constant, surtout si l'on modifie la forme du tube qui amène l'air comprimé. Avec un tube simple de 4 mm. de diamètre intérieur, le maximum de rendement que nous avons obtenu est le même que celui de Werner ; et cela avec un débit d'air de 1.000 cc. par minute. Ce rendement maximum a été également obtenu avec un tube dont l'extrémité forme une ampoule de 2,5 cm. de diamètre avec six trous de 3 mm. de diamètre, pour un débit de 900 cc. par minute. En employant un tube dont le bout est une ampoule de 1,5 cm. de diamètre, percée de cinq trous de 1 mm., le rendement maximum obtenu a été de 16,5 gr. de sulfate de Vortmann pour 100 gr. de nitrate de cobalt cristallisé, avec un débit d'air de 1200 cc. par minute.

#### TRANSFORMATION DU SULFATE DE VORTMANN EN SELS SULFATO-NITRATE ET PEROXO-NITRATE

Suivant la méthode de Werner (<sup>14</sup>), on broie le sulfate de Vortmann avec deux fois son poids d'acide nitrique concentré ( $D = 1,42$ ). Le mélange forme en quelques minutes une pâte solide. Après avoir laissé reposer, on traite cette pâte violet bleuâtre par l'eau et filtre à la trompe. Le produit est lavé à l'eau dans une capsule et on filtre de nouveau. En répétant cinq ou six fois cette opération, le filtrat passe du vert au rouge ; le lavage est alors terminé. On lave ensuite le nitrate de dicobalt-III- $\mu$ -amino-sulfato-octam-

mine rouge impur à l'alcool et le sèche. En ajoutant de l'acide nitrique au filtrat vert on obtient le nitrate de cobalt-III-cobalt-IV- $\mu$ -amino-peroxo-octammine.

Nous avons obtenu en moyenne 58 gr. de sel sulfato-nitrate rouge et 28 gr. de sel peroxo-nitrate vert à partir de 100 gr. de sulfate de Vortmann.

---

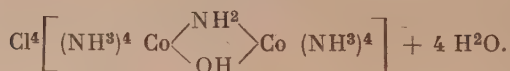
### CHAPITRE III

## SELS DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-OL- ACTAMMINE

### PRÉPARATION

D'après la méthode de Werner <sup>(15)</sup> le sel  $\mu$ -amino-ol est préparé à partir du sulfato-nitrate rouge sous l'action d'acide chlorhydrique concentré ; on obtient le chlorure pur, d'où l'on passe aux autres sels. Pour la préparation de ce chlorure nous ne suivons que cette méthode, mais pour le bromure nous avons trouvé des nouvelles méthodes de la préparation, soit directement à partir du sulfato-nitrate, soit par réduction du sel peroxy-nitrate vert. Le nitrate a été aussi préparé par des méthodes différentes.

### CHLORURE



On met 10 gr. de sulfato-nitrate rouge impur et 150 cc. d'acide chlorhydrique concentré ( $D = 1,19$ ) dans une fiole et agite de temps en temps, puis laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Le sel rouge se dissout d'abord partiellement puis il se dépose un produit gris jaunâtre en même temps qu'il se fait un dégagement de chlore. On filtre le produit à la trompe et le lave à l'alcool. On le fait recristalliser en le redissolvant dans 140 cc. d'eau et en ajoutant 70 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Après deux à trois

heures on sépare les cristaux brun violet. La plupart de ces cristaux est encore du sel  $\mu$ -amino-chloro-hydrine. Rendement moyen 5 gr.

Pour les transformer en sel  $\mu$ -amino-ol, on dissout 5 gr. de cristal dans 35 cc. d'eau et abandonne dans un dessiccateur, le sel  $\mu$ -amino-ol moins soluble se sépare en douze heures. Ce dernier contient encore un peu trop de chlore, on le fait recristalliser encore une fois après dissolution dans 35 cc. d'eau chaude, acidulée par l'acide acétique. Nous avons en général obtenu 4 à 4,4 gr. de chlorure de dicobalt-III- $\mu$ -amino-ol-octammine pur à partir de 10 gr. de cristal brun violet.

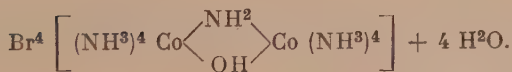
0,3990 gr. de sel, après décomposition en chauffant avec de l'acide sulfurique concentré, donne 0,0952 gr. de Co par électrolyse.

0,3654 gr. de sel donne 0,4165 gr. de AgCl.

0,1000 gr. de sel dégage 22,6 cc. de  $N^2$  à 743,3 mm. et 18° C (Méthode de Damas).

|           | Calculé pour<br>$Co^2N^9H^{27}OCl^4 + 4H^2O$ | Trouvé |
|-----------|----------------------------------------------|--------|
| Co %..... | 23,53                                        | 23,81  |
| Cl %..... | 28,24                                        | 28,18  |
| N % ..... | 25,16                                        | 25,92  |

### BROMURE



Suivant la méthode de Werner (<sup>16</sup>) ce bromure est préparé par l'action d'acide bromhydrique sur le sulfate correspondant, ce dernier étant obtenu à partir du chlorure pur (<sup>17</sup>). Cette méthode n'est pas pratique ; premièrement la préparation du chlorure est longue, deuxièmement au bout de plusieurs transformations il y a beaucoup de perte du produit.

### 1<sup>o</sup> Préparation directe à partir du sulfato-nitrate impur

En agitant longuement le sulfato-nitrate impur rouge avec de l'acide bromhydrique à 40 % à la température ordinaire et en traitant le produit par l'eau, on obtient très peu de cristaux rouges. Au lieu de l'acide concentré ordinaire nous avons essayé l'action de l'acide fumant à 66 % ( $D = 1,78$ ), un produit gris a été obtenu au bout de vingt-quatre heures. A partir de ce dernier produit nous avons obtenu le bromure de  $\mu$ -amino-ol-octamine. Avec l'acide fumant moins concentré mais chaud, le produit gris n'a été obtenu qu'au bout de deux heures.

On chauffe un mélange de 10 gr. de sulfato-nitrate impur pulvérisé et 100 cc. d'acide bromhydrique fumant à 55 % dans une fiole placée au bain-marie à 60° C. La fiole est agitée de temps en temps. Le sel rouge se dissout partiellement dans l'acide en donnant une solution brun rouge foncé, un précipité gris jaunâtre se sépare par suite du dégagement de brome. On arrête le chauffage quand tout le sel est complètement transformé, cela dure deux heures. On filtre le produit refroidi et le lave trois fois à l'alcool. On dissout ce produit dans 500 cc. d'eau. On sépare la solution du résidu violet et la laisse reposer pendant une nuit ; la couleur de la solution devient moins foncée et un précipité violet se dépose. A la solution filtrée on ajoute 100 cc. d'acide bromhydrique à 40 % et abandonne pendant une nuit. Les cristaux rouge foncé et les impuretés violettes amorphes se déposent en même temps. Cette impureté n'est séparée facilement que par lévigation. On dissout de nouveau les cristaux obtenus dans 300 cc. d'eau et les fait recristalliser en ajoutant 50 cc. d'acide bromhydrique à 40 %. Après avoir abandonné pendant une nuit on obtient des aiguilles rouges ; on les filtre, les lave à l'alcool et à l'éther et les sèche dans le vide sur l'acide sulfurique concentré pendant vingt-quatre heures. Rendement 6,8 gr. ; très supérieur à celui du chlorure.

- I. 0,2801 gr. de sel donne 0,0492 gr. de Co.  
 0,1056 gr. de sel donne 0,1184 gr. de AgBr.  
 0,1152 gr. de sel dégage 19,4 cc. de N<sup>2</sup> à 742,3 mm. et 21° C.  
 0,3207 gr. de sel desséché dans le vide à 60° C sur P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> perd  
 0,0345 gr. de H<sup>2</sup>O.
- II. 0,3090 gr. de sel donne 0,0540 gr. de Co.  
 0,1038 gr. de sel donne 0,1200 gr. de AgBr.  
 0,1015 gr. de sel dégage 17,1 cc. de N<sup>2</sup> à 744,4 mm. et 23° C.  
 0,2556 gr. de sel perd 0,0267 gr. de H<sup>2</sup>O.

|                         | Calculé pour                                                                       | Trouvé |       |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
|                         | Co <sup>2</sup> N <sup>9</sup> H <sup>27</sup> OBr <sup>4</sup> +4H <sup>2</sup> O | I      | II    |
| Co %.....               | 17,37                                                                              | 17,57  | 17,47 |
| Br %.....               | 47,08                                                                              | 47,71  | 46,94 |
| N %.....                | 18,57                                                                              | 19,10  | 19,04 |
| H <sup>2</sup> O %..... | 10,61                                                                              | 10,76  | 10,45 |

## 2° Réduction de sel peroxo-nitrate vert.

Le sel  $\mu$ -amino-peroxo-octammine réduit par l'acide iodhydrique se transforme en sel  $\mu$ -amino-ol-octammine (18). Avec l'acide bromhydrique chaud il est également réduit.

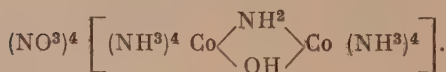
On chauffe 10 gr. de nitrate de cobalt-III-cobalt-IV- $\mu$ -amino-peroxo-octammine vert avec 65 cc. d'acide bromhydrique fumant à 55 % dans une fiole au bain-marie à 60° C, et agite de temps en temps, pendant 15 minutes. Le sel vert devient gris jaunâtre et il se fait un dégagement violent de brome. On refroidit, filtre le produit et le lave à l'alcool. On le dissout ensuite dans 150 cc. d'eau et sépare la solution brun rouge foncé du résidu vert. On ajoute 60 cc. d'acide bromhydrique à 40 % à cette solution, d'où les cristaux rouges se sont déjà déposés, on la laisse reposer pendant six heures, et la filtre. On obtient 10 gr. de cristal rouge. Pour les purifier, on ajoute 100 cc. d'eau et filtre les cristaux restants. En ajoutant 30 cc. d'acide bromhydrique à 40 % au filtrat les cristaux rouge brillant se déposent, on les filtre de nouveau et les lave sur l'entonnoir avec 40 cc. d'eau. Les cristaux restants et ceux obtenus à partir des cristaux rouges primitifs sont traités ensemble dans un bécber par 30 cc. d'eau, après quoi on les filtre. Les cristaux de bromure de

dicobalt-III- $\mu$ -amino-ol-octammine pur obtenus sont lavés et séchés comme d'habitude. Rendement 6 gr.

- I. 0,5072 gr. de sel donne 0,0897 gr. de Co.  
 0,3086 gr. de sel donne 0,3497 gr. de AgBr.  
 0,1569 gr. de sel dégage 25,5 cc. de N<sup>2</sup> à 741,6 mm. et 22°8 C.  
 0,2886 gr. de sel donne 0,1345 gr. de H<sup>2</sup>O (par combustion).  
 II. 0,4479 gr. de sel donne 0,0791 gr. de Co.  
 0,3059 gr. de sel donne 0,3448 gr. de AgBr.  
 0,1236 gr. de sel dégage 21,4 cc. de N<sup>2</sup> à 719,5 mm. et 21°4 C.  
 0,3388 gr. de sel donne 0,1573 gr. de H<sup>2</sup>O.

|           | Calculé pour<br>Co <sup>2</sup> N <sup>9</sup> H <sup>27</sup> OBr <sup>4</sup> +4H <sup>2</sup> O | Trouvé |       |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
|           |                                                                                                    | I      | II    |
| Co %..... | 17,37                                                                                              | 17,69  | 17,66 |
| Br %..... | 47,08                                                                                              | 48,22  | 47,97 |
| N %.....  | 18,57                                                                                              | 18,31  | 18,57 |
| H %.....  | 5,20                                                                                               | 5,22   | 5,20  |

### NITRATE



Suivant la méthode de Werner<sup>(19)</sup>, ce nitrate est préparé à partir du chlorure correspondant ; nous le préparons par des méthodes différentes, soit à partir du bromure correspondant, soit à partir du bromure de dicobalt-III- $\mu$ -amino-bromo-octammonio-hydrine.

#### 1° A partir du bromure de $\mu$ -amino-ol-octammine.

A une solution filtrée de 4 gr. de bromure de  $\mu$ -amino-ol-octammine dissous dans 200 cc. d'eau, on ajoute 50 cc. d'acide nitrique concentré (D = 1,42). Le mélange de nitrate et de bromure se précipite. Ce mélange est redissous dans 80 cc. d'eau chaude, acidulée par l'acide nitrique et l'on y ajoute une solution très concentrée de nitrate d'argent pour précipiter complètement le brome. A la solution filtrée refroidie

on ajoute 30 cc. d'acide nitrique concentré goutte à goutte, les cristaux rouge brillant de nitrate de dicobalt-III- $\mu$ -amino-octammine pur se déposent. Rendement 2 gr.

0,4025 gr. de sel donne 0,0895 gr. de Co.

0,1060 gr. de sel dégage 31,6 cc. de  $N^2$  à 749,5 mm. et 20° C.

*2° A partir du bromure de dicobalt-III- $\mu$ -amino-bromo-octammino-hydrine.*

Puisque nous avons préparé directement le bromure de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine à partir du peroxy-nitrate vert (p. 31) et nous avons vu que le nitrate de dicobalt-III- $\mu$ -amino-bromo-nitrato-octammine se transforme complètement en sel  $\mu$ -amino-ol (p. 43), nous pouvons aussi préparer le nitrate de  $\mu$ -amino-ol-octammine à partir du bromure de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine.

On ajoute 30 cc. d'acide nitrique concentré à une solution de 5 gr. de bromure de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine dissous dans 60 cc. d'eau. On chauffe ce mélange pendant quelques minutes à 50° C et filtre le précipité. On reprécipite le produit en le redissolvant dans 100 cc. d'eau chaude et en ajoutant 30 cc. d'acide nitrique concentré. Les cristaux obtenus sont redissous dans 100 cc. d'eau à 55° C et l'on ajoute une solution concentrée de nitrate d'argent. On filtre le précipité de bromure d'argent, ajoute, par petites fractions, 30 cc. d'acide nitrique concentré et laisse refroidir. Puis on filtre les cristaux rouges de nitrate pur, les lave à l'alcool et à l'éther et les sèche dans le vide sur l'acide sulfurique concentré. Rendement 2,8 gr.

0,3989 gr. de sel donne 0,0895 gr. de Co.

0,1004 gr. de sel dégage 30,1 cc. de  $N^2$  à 747,7 mm. et 21°7 C.

|                 |                                                                 | Trouvé                          |                                      |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
|                 |                                                                 | A partir du bromure de amino-ol | A partir du bromure de bromo-hydrine |
| Calculé pour    | Co <sup>2</sup> N <sup>13</sup> H <sup>27</sup> O <sup>13</sup> |                                 |                                      |
| Co %: . . . . . | 22,03                                                           | 22,24                           | 22,44                                |
| N % . . . . .   | 34,02                                                           | 34,26                           | 34,24                                |

## ETUDE DE LA CONSTITUTION

Werner a été conduit à adopter la formule actuelle à cause de l'existence d'une molécule d'eau fixée solidement au complexe, à cause de sa décomposition en chlorure praséo et purpuréo par l'action du mélange d'acides sulfurique et chlorhydrique concentrés, et à cause de sa transformation en sels de  $\mu$ -amino-octammonio-hydrine et de amino-sulfato, oxalato ou nitrato-octammines. Cette formule

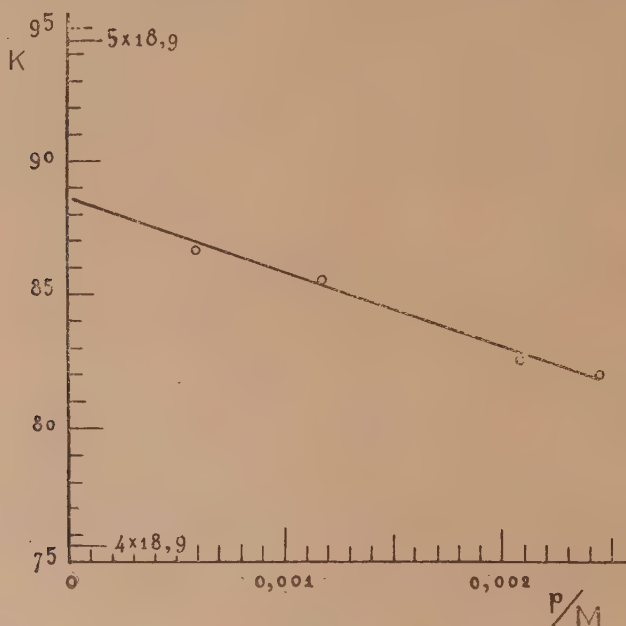


FIG. 4.

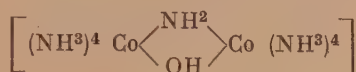
offre l'avantage de conserver au cobalt sa coordinence six. L'existence d'un cation complexe tétravalent a été confirmée par Matsuno (7) par l'étude du pouvoir floculant du chlorure.

Pour la méthode de l'abaissement du point d'eutexie de glace- $\text{ClO}^3\text{K}$ , nous opérons sur le bromure. Lorsque ce bromure est hydraté, nous pesons les cristaux et nous tenons compte de l'eau de cristallisation.

$\text{Co}^2\text{N}^9\text{H}^{27}\text{OBr}^4$  (anhydre) = 606,832

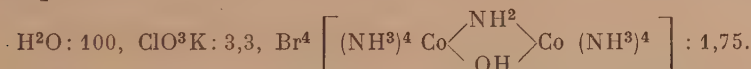
| p      | p/M      | $\Delta$ | K    |
|--------|----------|----------|------|
| 0,3571 | 0,000585 | 0,051    | 86,6 |
| 0,7119 | 0,00117  | 0,100    | 85,5 |
| 1,249  | 0,00208  | 0,170    | 82,5 |
| 1,490  | 0,00245  | 0,201    | 81,9 |

La courbe abaissments moléculaires-concentrations est une ligne droite, fig. 4. L'abaissement moléculaire à l'origine est 88,5, valeur s'approchant du quintuple de la constante ( $5 \times 18,9 = 94,5$ ). Le radical complexe :



est donc certainement tétravalent.

Ce bromure n'est pas très soluble dans l'eau à basse température, à  $-1^{\circ}04$  C il forme avec le chlorate de potassium un eutectique ternaire dont la composition déterminée graphiquement est :



Les conductivités moléculaires de ces sels à une concentration de 0,001 mol.-gr. par litre à  $18^{\circ}$  C. que nous avons mesurés sont :

|                |       |
|----------------|-------|
| Chlorure ..... | 479,1 |
| Bromure .....  | 493,2 |
| Nitrate .....  | 472,9 |

## CHAPITRE IV

### SELS DE COBALT-III-COBALT-IV- $\mu$ -AMINO- PEROXO-OCTAMMINE

#### PRÉPARATION

##### NITRATE



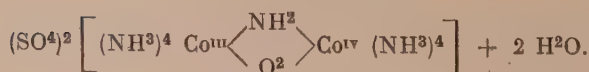
Ce nitrate est obtenu par addition d'acide nitrique au filtrat vert de la préparation de sel sulfato-nitrate <sup>(20)</sup>, mais il est toujours mêlé de sel rouge. On le redissout dans l'eau, ajoute plusieurs fois de petites quantités d'acide nitrique dilué et laisse reposer ; de cette façon, le nitrate vert se sépare en cristaux assez gros, et le sel rouge est facilement enlevé par lévigation. On fait recristalliser encore une fois les cristaux verts et le nitrate de  $\mu$ -amino-peroxo-octammine pur s'obtient.

0,3520 gr. de sel donne 0,0770 gr. de Co.

0,0810 gr. de sel dégage 24,4 cc. de  $\text{N}^2$  à 730 mm. et 18° C.

|           | Calculé pour<br>$\text{Co}^2\text{N}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^{14}$ | Trouvé |
|-----------|----------------------------------------------------------------------|--------|
| Co %..... | 21,38                                                                | 21,86  |
| N % ..... | 33,10                                                                | 33,53  |

##### SULFATE

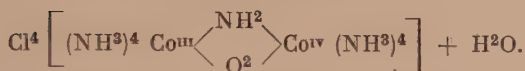


D'après Werner et Grün <sup>(21)</sup>, on précipite ce sulfate en ajoutant de l'acide sulfurique à une solution de nitrate correspondant.

0,3583 gr. de sel donne 0,0815 gr. de Co.  
0,3598 gr. de sel donne 0,3141 gr. de SO<sup>4</sup>Ba.

|                        | Calculé pour<br>Co <sup>2</sup> N <sup>9</sup> H <sup>26</sup> O <sup>10</sup> S <sup>2</sup> + 2H <sup>2</sup> O | Trouvé |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Co %.....              | 22,23                                                                                                             | 22,73  |
| SO <sup>4</sup> %..... | 36,23                                                                                                             | 35,92  |

### CHLORURE



Suivant la méthode de Werner et Grün <sup>(22)</sup>, ce chlorure est préparé en traitant deux ou trois fois le sulfate correspondant par l'acide chlorhydrique concentré (D = 1,19). On le filtre et dissout le produit dans l'eau. A la solution filtrée on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré. On obtient des cristaux de chlorure de cobalt-III-cobalt-IV-μ-amino-peroxo-octammine pur. On le filtre, le lave et le sèche comme d'habitude.

- I. 0,2277 gr. de sel donne 0,0591 gr. de Co.  
0,1983 gr. de sel donne 0,2405 gr. de AgCl.  
II. 0,3605 gr. de sel donne 0,0905 gr. de Co.

|            | Calculé pour<br>Co <sup>2</sup> N <sup>9</sup> H <sup>26</sup> O <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> + H <sup>2</sup> O | Trouvé |       |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
|            |                                                                                                                  | I      | II    |
| Co % ..... | 25,50                                                                                                            | 25,96  | 25,14 |
| Cl % ..... | 30,70                                                                                                            | 30,00  | —     |

En chauffant le nitrate vert correspondant avec de l'acide chlorhydrique concentré, nous avons obtenu aussi le chlorure de μ-amino-peroxo-octammine.

On chauffe 3 gr. de nitrate de sel μ-amino-peroxo avec 30 cc. d'acide chlorhydrique concentré (D = 11,9) à 60° C pendant 2 heures. On le refroidit et sépare par filtration

la solution rouge du solide vert. On redissout le résidu vert et le fait recristalliser en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré et l'on en sépare l'impureté violette par lévigation. On filtre les cristaux, les lave et les sèche comme d'habitude. On obtient 1 gr. de chlorure de  $\mu$ -amino-peroxo-octammine.

0,3584 gr. de sel donne 0,0913 gr. de Co.  
0,2123 gr. de sel donne 0,2593 gr. de AgCl.

|           | Calculé | Trouvé |
|-----------|---------|--------|
| Co %..... | 25,50   | 25,47  |
| Cl %..... | 30,70   | 30,23  |

## ÉTUDE DE LA CONSTITUTION

Le dégagement d'un atome et demi d'oxygène pour deux atomes de cobalt et la réduction en sels de  $\mu$ -amino-ol de sels de cette série ont conduit Werner et Grün à adopter la constitution actuelle que nous avons indiquée <sup>(23)</sup>.

Les conductivités moléculaires du chlorure et du nitrate que nous avons mesurés, à une concentration de 0,001 mol.-gr. par litre et à 18° C., sont respectivement 451,7 et 489,9. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des sels de  $\mu$ -amino-ol-octammine. Donc l'existence d'un cation complexe tétravalent est sûre.

Pour l'étude de la constitution par la méthode de l'abaissement du point d'eutexie nous avons employé le chlorure, ce sel était en effet, plus soluble que le nitrate et le sulfate. Lorsque ce chlorure est hydraté nous tenons compte de l'eau de cristallisation.

$\text{Co}^2\text{N}^9\text{H}^{26}\text{O}^2\text{Cl}^4$  (Anhydre) :  $M = 444,016$ .

| p      | p/M     | $\Delta$ | K    |
|--------|---------|----------|------|
| 0,4793 | 0,00108 | 0,095    | 88,0 |
| 0,9586 | 0,00216 | 0,181    | 82,9 |
| 1,437  | 0,00325 | 0,257    | 79,1 |
| 1,677  | 0,00374 | 0,294    | 78,6 |
| 1,917  | 0,00434 | 0,327    | 75,3 |
| 2,156  | 0,00486 | 0,356    | 73,3 |
| 2,392  | 0,00541 | 0,383    | 70,8 |
| 2,632  | 0,00597 | 0,414    | 69,3 |

Dans l'eutectique glace-chlorate de potassium, la courbe abaissments moléculaires-concentrations de ce chlorure est normalement une ligne droite (fig. 5). L'abaissement moléculaire à l'origine est 92 qui est très voisin du quiduple

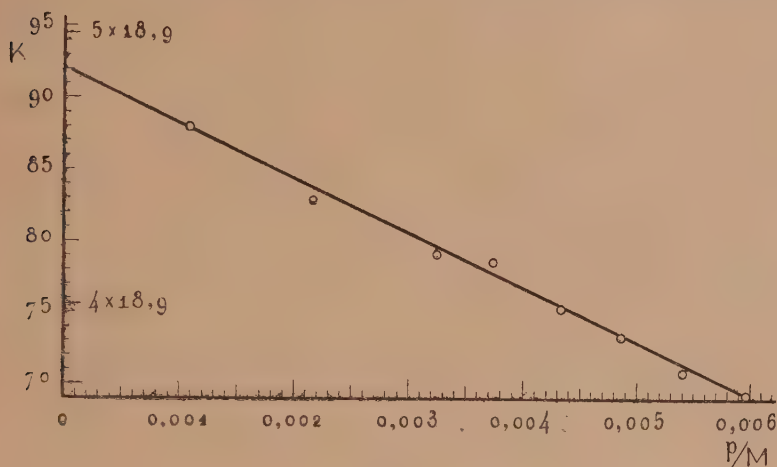


FIG. 5.

de la constante (94,5). Par conséquent le molécule de ce complexe renferme sans doute 5 ions. Cela constitue une nouvelle confirmation expérimentale de la formule proposée par Werner et Grün.

## DOSAGE TITRIMÉTRIQUE D'OXYGÈNE LIBÉRABLE ET LA CONSTITUTION DU PONT « PEROXO »

*Iodométrie.* — La présence d'oxygène « peroxo » et d'un atome de cobalt tétravalent dans le sel  $\mu$ -amino-perexo-octammine a été confirmée par Werner et Grün<sup>(23)</sup>, en décomposant le sel avec de l'acide sulfurique concentré et mesurant le volume d'oxygène dégagé.

Werner a trouvé que ce sel complexe est réduit en sel  $\mu$ -amino-ol-octammine sous l'action d'acide iodhydrique<sup>(18)</sup>. Mais il n'a pas eu de résultats satisfaisants en appliquant

cette réduction pour la détermination de l'oxygène libérable. Nous avons recommencé le dosage et nous avons constaté que l'iode était libéré quantitativement dans une solution diluée acide d'iodeure de potassium.

Pour le chlorure et le nitrate, on dissout environ 0,15 à 0,2 gr. de sel complexe dans 50 cc. d'eau, à cette liqueur verte on ajoute une solution de 1 gr. d'iodeure de potassium dans 50 cc. d'eau et 10 cc. de 1/10 HCl. Dans le cas du sulfate insoluble dans l'eau, on le dissout d'abord dans un mélange de 50 cc. d'eau et 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré, puis y ajoute la solution de 1 gr. d'iodeure de potassium dissout dans 50 cc. d'eau. Après avoir laissé le mélange pendant 5 minutes dans l'obscurité, on amène le volume de 140 cc. par addition d'eau, et titre l'iode par une solution d'hyposulfite de sodium, N/10 ou N/20, avec une solution d'amidon comme indicateur.

Le nombre d'atomes d'oxygène libéré est calculé d'après l'équation suivante :

$$n = \frac{M V C}{2 \times 1000 p}$$

où, n = nombre d'atomes d'oxygène libérable dans une molécule de sel.

V = volume en cc. de solution de  $S^2O^3Na^2$  pour titrer l'iode libéré.

C = titre de la solution de  $S^2O^3Na^2$ .

p = poids du sel employé.

M = masse moléculaire du sel.

Voici, les résultats obtenus :

|             | p          | V         | C             | n    |
|-------------|------------|-----------|---------------|------|
| Nitrate     | 0,1950 gr. | 10,50 cc. | 1,004 × N/10  | 1,48 |
| M = 550,192 | 0,2098     | 11,10     | 1,004 × N/10  | 1,46 |
|             | 0,1971     | 10,65     | 1,004 × N/10  | 1,50 |
|             | 0,1996     | 10,95     | 1,004 × N/10  | 1,51 |
| Chlorure    | 0,1493     | 9,40      | 1,004 × N/10  | 1,46 |
| M = 462,004 | 0,1985     | 24,55     | 1,0012 × N/20 | 1,43 |
|             | 0,1953     | 24,25     | 1,0012 × N/20 | 1,44 |
| Sulfate     | 0,1991     | 10,95     | 1,004 × N/10  | 1,47 |
| M = 530,296 | 0,2023     | 11,05     | 1,004 × N/10  | 1,46 |

Chaque molécule de sel cobalt-III-cobalt-IV- $\mu$ -amino-peroxo-octammine dégage donc un atome et demi d'oxygène.

*Oxydation du sel ferreux.* — En contact avec du sel ferreux en solution acide, le sel  $\mu$ -amino-peroxo-octammine passe du vert au rouge. Cette réduction étant peut-être également quantitative, nous avons essayé de doser le fer ferrique oxydé par titrimétrie.

On dissout 0,15 à 0,5 gr. de sel dans 50 cc. d'eau, et ajoute à la solution 25 cc. de solution de sel ferreux de titre défini, N/8 à N/10. On le dilue à 100 cc. et titre le fer ferreux restant par une solution de bichromate de potassium en employant le ferricyanure de potassium comme indicateur à la touche. Pour le sulfate, on le rend soluble par addition de 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré, puis le dilue à 100 cc.

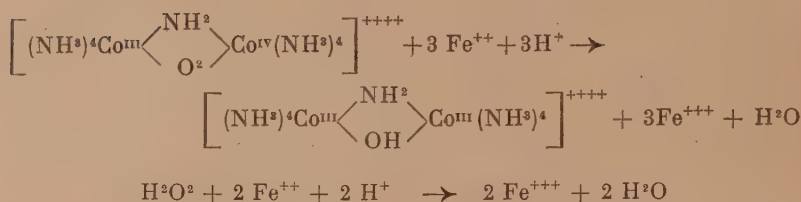
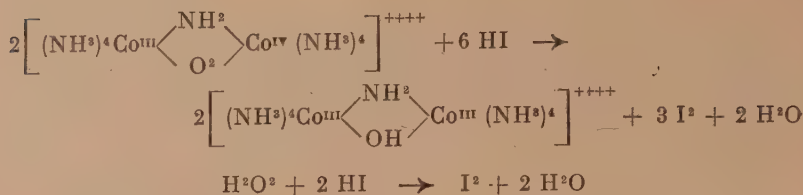
Nous employons la même équation de calcul que pour l'iodométrie, mais V et C sont respectivement ici le volume et le titre de la solution de bichromate pour le fer ferreux qui réduit le sel  $\mu$ -amino-peroxo.

|          | p          | V         | C              | n    |
|----------|------------|-----------|----------------|------|
| Nitrate  | 0,4481 gr. | 23,57 cc. | $\frac{N}{10}$ | 1,45 |
|          | 0,4484     | 23,57     | $\frac{N}{10}$ | 1,45 |
| Chlorure | 0,2020     | 25,10     | $\frac{N}{20}$ | 1,44 |
|          | 0,1486     | 18,24     | $\frac{N}{20}$ | 1,42 |
| Sulfate  | 0,1974     | 23,10     | $\frac{N}{20}$ | 1,55 |
|          | 0,1976     | 23,00     | $\frac{N}{20}$ | 1,55 |

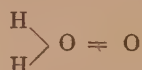
Dans ce cas aussi un atome et demi d'oxygène est libéré.

Ces deux réductions quantitatives ne constituent pas simplement une confirmation supplémentaire pour la constitution du sel  $\mu$ -amino-peroxo. Elles peuvent expliquer encore l'arrangement de ce pont « peroxo ».

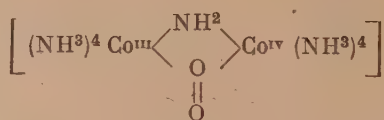
En comparant ces deux réductions avec celles de l'eau oxygénée,



on peut admettre qu'un demi-atome d'oxygène provient de l'atome de cobalt tétravalent ; un atome d'oxygène proviendrait du pont « peroxy », qui aurait une constitution identique à celle de l'eau oxygénée. En effet, la formule la plus vraisemblable pour l'eau oxygénée est



La constitution du radical complexe  $\mu$ -amino-peroxy-octamine peut être représentée d'une manière analogue par le schéma :



## CHAPITRE V

### SELS DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO OCTAMMONIO-HYDRINE.

---

#### PRÉPARATION

Dans les préparations des sels de cette série, nous ne trouvons qu'une nouvelle méthode pour préparer le bromure de bromo-octammonio-hydrine directement à partir du sel vert peroxo-nitrate.

#### *CHLORURE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO- CHLORO-OCTAMMONIO-HYDRINE*



Nous préparons ce chlorure à partir du sulfato-nitrate impur d'après la méthode de Werner (<sup>24</sup>) à peine modifiée.

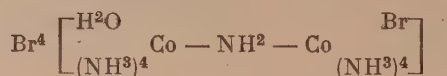
On mélange 30 gr. de sulfato-nitrate et 450 cc. d'acide chlorhydrique concentré (D = 1,19) dans une fiole et agite de temps en temps, puis laisse reposer pendant 24 heures. On filtre le produit gris jaunâtre, le lave à l'alcool et à l'éther. On dissout ce produit desséché et pulvérisé dans 200 cc. d'eau glacée et filtre aussitôt que possible. On ajoute immédiatement 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré glacé et refroidit avec un mélange-réfrigérant. (Si ce mélange n'est pas refroidi, comme Werner a fait, la précipitation du produit est parfois très lente. Il y a le risque de la transformation en sel  $\mu$ -amino-ol). Il précipite de

fins cristaux brun foncé que l'on filtre, lave à l'alcool et à l'éther et sèche dans le vide sur l'acide sulfurique concentré pendant vingt-quatre heures. Rendement 16 gr.

- I. 0,5004 gr. de sel donne 0,1179 gr. de Co.  
 0,4016 gr. de sel donne 0,5272 gr. de AgCl.  
 0,0986 gr. de sel dégage 20,65 cc. de N<sup>2</sup> à 750,8 mm. et 20° C.
- II. 0,5004 gr. de sel donne 0,1164 gr. de Co.  
 0,4045 gr. de sel donne 0,5331 gr. de AgCl.
- III. 0,5005 gr. de sel donne 0,1160 gr. de Co.  
 0,3037 gr. de sel donne 0,3987 gr. de AgCl.  
 0,1123 gr. de sel dégage 23,15 cc. de N<sup>2</sup> à 749,5 mm. et 18°5 C.

|            | Calculé pour<br>Co <sup>2</sup> N <sup>9</sup> H <sup>28</sup> OCl <sup>5</sup> + 4H <sup>2</sup> O | Trouvé |       |       |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|
|            |                                                                                                     | I      | II    | III   |
| Co %.....  | 21,97                                                                                               | 23,56  | 23,26 | 23,19 |
| Cl % ..... | 33,05                                                                                               | 32,48  | 32,60 | 32,48 |
| N % .....  | 23,49                                                                                               | 24,11  | —     | 23,81 |

*BROMURE DE DICOBALT-III-μ-AMINO-BROMO-OCTAMMONIO-HYDRINE*



1° *A partir du bromure de μ-amino-ol-octammine.*

La matière première obtenue par l'action de l'acide brohydrique sur le sulfato-nitrate impure (p. 16) dissous dans l'eau donne d'abord le sel bromo-hydrine, mais ce sel est toujours accompagné d'une impureté violette amorphe très fine qu'on ne peut pas séparer rapidement. C'est pourquoi nous préparons le bromure de μ-amino-bromo-hydrine en traitant le bromure de sel μ amino-ol par l'acide bromhydrique, suivant le principe général indiqué par Werner (<sup>25</sup>).

On met le bromure de μ-amino-ol-octammine pulvérisé dans dix fois son poids d'acide bromhydrique à 40 %, dans un flacon bouché à l'émeri. On l'agite sur un agitateur

mécanique pendant vingt-quatre heures. On filtre les cristaux brun rouge foncé, les lave à l'alcool et à l'éther et les sèche dans le vide sur l'acide sulfurique concentré.

- I. 0,3068 gr. de sel donne 0,0523 gr. de Co.  
 0,1028 gr. de sel donne 0,1369 gr. de AgBr.  
 0,1170 gr. de sel dégage 18,3 cc. de N<sup>2</sup> à 737,5 mm. et 21°5 C.
- II. 0,3140 gr. de sel donne 0,0543 gr. de Co.  
 0,1090 gr. de sel donne 0,1455 gr. de AgBr.  
 0,1506 gr. de sel dégage 24,0 cc. de N<sup>2</sup> à 736,0 mm. et 21° C.

|            | Calculé pour<br>Co <sup>2</sup> N <sup>9</sup> H <sup>28</sup> OBr <sup>5</sup> | Trouvé |       |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
|            |                                                                                 | I      | II    |
| Co %.....  | 17,14                                                                           | 17,05  | 17,26 |
| Br % ..... | 58,10                                                                           | 56,67  | 56,80 |
| N % .....  | 18,33                                                                           | 17,60  | 17,93 |

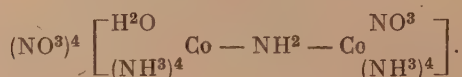
2° A partir du nitrate de  $\mu$ -amino-peroxo-octamine.

On chauffe 10 gr. de nitrate vert pulvérisé et 100 cc. d'acide bromhydrique à 48 % dans une fiole au bain-marie à 60° C pendant quinze minutes. Il se produit un dégagement de brome, et tout le sel est transformé. On filtre le produit gris jaunâtre obtenu, le lave à l'alcool et le sèche. On dissout ce produit sec et pulvérisé dans 150 cc. d'eau. On ajoute rapidement à la solution filtrée rouge foncé 50 cc. d'acide bromhydrique à 48 %; les cristaux brun rouge foncé se précipitent aussitôt. On les filtre et les redissout dans 240 cc. d'eau glacée. On filtre aussitôt la solution froide en laissant tomber le filtrat dans 60 cc. d'acide bromhydrique à 40 %. On obtient immédiatement un précipité cristallin de couleur brun rouge foncé. On le filtre, le lave, et le sèche comme d'habitude. Rendement 7,8 gr.

- I. 0,2797 gr. de sel donne 0,0486 gr. de Co.  
 0,1311 gr. de sel donne 0,1732 gr. de AgBr.  
 0,1251 gr. de sel dégage 19,8 cc. de N<sup>2</sup> à 738,5 mm. et 19°2 C.
- II. 0,2744 gr. de sel donne 0,0476 gr. de Co.  
 0,1214 gr. de sel donne 0,1613 gr. de AgBr.  
 0,1276 gr. de sel dégage 20,25 cc. de N<sup>2</sup> à 741,7 mm. et 22° C.

|            | Calculé pour<br>$\text{Co}^2\text{N}^3\text{H}^{26}\text{OBr}^5$ | Trouvé |       |
|------------|------------------------------------------------------------------|--------|-------|
|            |                                                                  | I      | II    |
| Co % ..... | 17,14                                                            | 17,38  | 17,35 |
| Br % ..... | 58,10                                                            | 56,22  | 56,54 |
| N % .....  | 18,33                                                            | 17,97  | 17,93 |

*NITRATE DE DICOBALT-III-μ-AMINO-NITRATO-OCTAMMONIO-HYDRINE*



Ce nitrate est préparé, suivant la méthode de Werner<sup>(26)</sup>, en traitant le nitrate de μ-amino-ol-octammine par l'acide nitrique concentré.

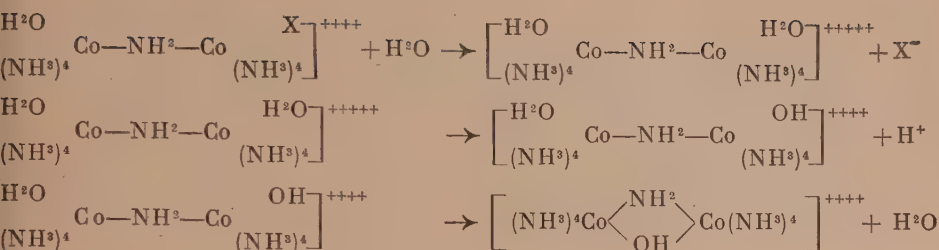
On broie le nitrate de μ-amino-ol-octammine pulvérisé avec trois fois son poids d'acide nitrique concentré (D = 1,42) dans une capsule. Le sel se dissout partiellement, puis des cristaux rouge violet se séparent et le mélange forme une pâte épaisse. Après douze heures, on filtre ce mélange (avec un entonnoir filtrant en verre), lave les cristaux avec de l'acide nitrique dilué (2 : 1), puis trois fois à l'alcool absolu et enfin à l'éther. On le sèche dans le vide sur anhydre phosphorique pendant deux à trois heures.

- I. 0,3395 gr. de sel donne 0,0702 gr. de Co.  
 0,1062 gr. de sel dégage 30,8 cc. de N<sup>2</sup> à 747,0 mm. et 21° C.  
 II. 0,3310 gr. de sel donne 0,0676 gr. de Co.  
 0,1064 gr. de sel dégage 30,63 cc. de N<sup>2</sup> à 739,8 mm. et 23°5 C.

|            | Calculé pour<br>$\text{Co}^2\text{N}^{14}\text{H}^{28}\text{O}^{16}$ | Trouvé |       |
|------------|----------------------------------------------------------------------|--------|-------|
|            |                                                                      | I      | II    |
| Co % ..... | 19,71                                                                | 20,46  | 20,42 |
| N % .....  | 32,78                                                                | 33,09  | 32,29 |

ÉTUDE PAR MESURE DE CONDUCTIVITÉ

Les sels de μ-amino-octammonio-hydrine sont instables en solution aqueuse, ils se transforment finalement en sels μ-amino-ol. Werner a indiqué le mécanisme de transformation suivant<sup>(27)</sup>.



Nous avons travaillé d'abord avec les  $\mu$ -amino-octammonio-hydrines seules à la concentration et à la température indiquées précédemment. Puis, nous avons ajouté l'acide correspondant et nous avons étudié son influence sur cette transformation.

### CHLORURE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-CHLORO-OCTAMMONIO-HYDRINE

Matsuno a déjà confirmé par l'étude du pouvoir floculant que ce chlorure renferme cinq ions (?).

| Complexe seul    |                          | En présence de HCl |                          |
|------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| Temps en minutes | Conductivité moléculaire | Temps en minutes   | Conductivité moléculaire |
| 5                | 500,3                    | 5                  | 466,0                    |
| 10               | 523,3                    | 10                 | 477,5                    |
| 15               | 536,4                    | 15                 | 490,2                    |
| 25               | 559,8                    | 25                 | 512,8                    |
| 40               | 582,0                    | 40                 | 536,1                    |
| 70               | 614,3                    | 70                 | 564,1                    |
| 100              | 631,5                    | 100                | 579,9                    |
| 130              | 638,9                    | 130                | 597,9                    |
| 160              | 648,8                    | 160                | 602,0                    |
| 190              | 653,1                    | 190                | 605,7                    |
| 220              | 656,2                    | 220                | 617,3                    |
| 250              | 657,5                    | 250                | 618,3                    |
| 280              | 660,5                    | 280                | 623,3                    |
| 310              | 660,5                    | 310                | 623,3                    |
| 340              | 660,5                    | 340                | 623,3                    |

La conductivité moléculaire du chlorure augmente peu à peu et finalement reste constante (fig. 6). La conductivité moléculaire à l'origine est 475 et à l'équilibre se fixe à 660,5. Cette valeur indique que ce sel n'est que partiellement transformé en sel  $\mu$ -amino-ol. En effet, la conductivité moléculaire pour la transformation complète est de 856,1, environ (conductivité moléculaire du chlorure de  $\mu$ -amino-

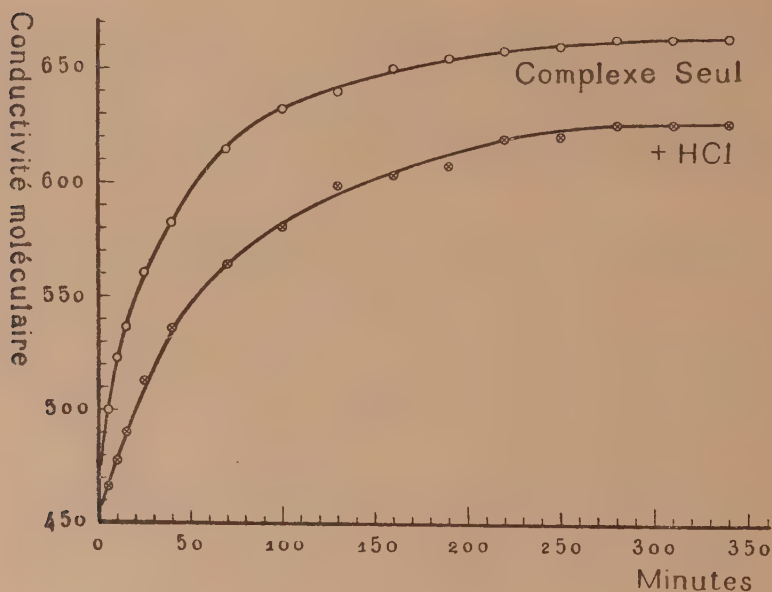


FIG. 6.

ol-octammine + conductivité moléculaire de l'acide chlorhydrique =  $479,1 + 377 = 856,1$ ). En présence d'acide chlorhydrique la conductivité moléculaire à l'origine est de 458 et celle à l'équilibre est de 623,3. La courbe conductivité moléculaire-temps est à peine moins incurvée que dans le cas du sel seul.

*BROMURE DE DICOBALT-III-μ-AMINO-BROMO-OCTAMMONIO-HYDRINE*

| Complexe seul    |                          | En présence de HBr |                          |
|------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| Temps en minutes | Conductivité moléculaire | Temps en minutes   | Conductivité moléculaire |
| 5                | 544,8                    | 5                  | 504,5                    |
| 10               | 600,3                    | 10                 | 552,7                    |
| 15               | 637,7                    | 15                 | 585,7                    |
| 20               | 668,9                    | 20                 | 617,8                    |
| 30               | 715,7                    | 30                 | 662,9                    |
| 45               | 750,9                    | 40                 | 698,6                    |
| 60               | 774,9                    | 65                 | 745,2                    |
| 90               | 800,4                    | 95                 | 776,7                    |
| 120              | 806,7                    | 125                | 788,6                    |
| 150              | 806,3                    | 155                | 795,9                    |
| 180              | 806,7                    | 185                | 795,9                    |
| 210              | 806,7                    | 215                | 795,9                    |

La courbe de conductivité moléculaire en fonction du temps du sel seul est également plus incurvée que celle obtenue en présence d'acide bromhydrique, figure 7. La conductivité moléculaire à l'origine pour le sel seul est 492 et pour le sel en présence d'acide bromhydrique est 475. A l'équilibre les conductivités moléculaires pour le sel seul et pour le sel en présence d'acide bromhydrique sont respectivement 806,7 et 795,9 ; la différence entre elles n'est que de 10,8.

*NITRATE DE DICOBALT-III-μ-AMINO-NITRATO-OCTAMMONIO-HYDRINE*

| Complexe seul    |                          | En présence de NO <sup>3</sup> H |                          |
|------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| Temps en minutes | Conductivité moléculaire | Temps en minutes                 | Conductivité moléculaire |
| 5                | 790,7                    | 5                                | 779,5                    |
| 10               | 820,7                    | 10                               | 797,3                    |
| 15               | 822,5                    | 15                               | 799,5                    |
| 25               | 821,2                    | 25                               | 799,5                    |
| 40               | 822,5                    | 40                               | 799,5                    |
| 70               | 820,7                    | 70                               | 799,5                    |
| 100              | 820,7                    | 100                              | 799,5                    |
| 135              | 820,7                    | 135                              | 799,5                    |

Les courbes conductivité moléculaire-temps du sel seul et du sel en présence d'acide nitrique, figure 8, diffèrent beaucoup de celle des  $\mu$ -amino-octammonio-hydrines précé-

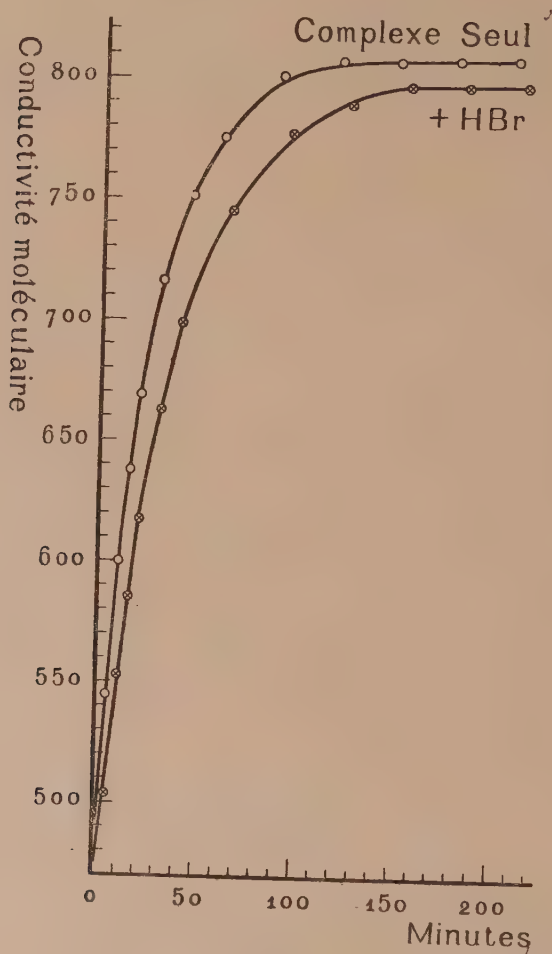


FIG. 7.

dentes. L'équilibre est établi seulement en une dizaine de minutes, quand la conductivité moléculaire est déjà 820,7. La conductivité moléculaire à l'origine pour le sel seul, 770, est beaucoup plus élevée que la valeur donnée par les sels

se composant de cinq ions. En présence d'acide nitrique, la conductivité moléculaire à l'origine est de 765.

En résumé, la conductivité moléculaire de  $\mu$ -amino-bromo

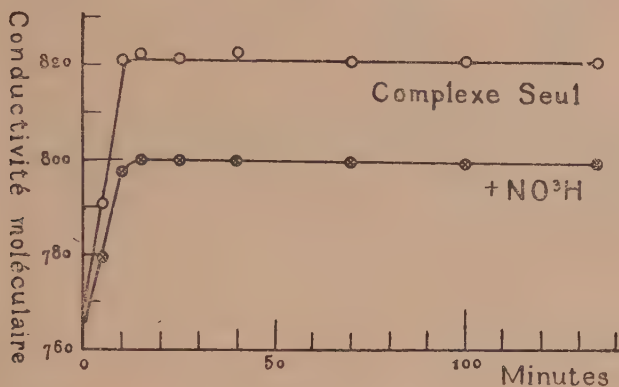


FIG. 8.

et chloro-hydrines confirme l'existence d'un cation complexe tétravalent dans ces deux sels. Dans le cas de  $\mu$ -amino-nitrato-hydrine, on ne peut constater que son instabilité extrême en solution aqueuse.

### ÉTUDE PAR L'ABAISSMENT MOLÉCULAIRE DU POINT D'EUTÉXIE

A cause de la faible solubilité et de l'instabilité de la  $\mu$ -amino-nitrato-octammonio-hydrine, nous n'avons étudié que les deux sels suivants.

#### CHLORURE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-CHLORO- OCTAMMONIO-HYDRINE

Ce chlorure est aussi hydraté et nous tenons compte comme d'habitude de l'eau de cristallisation.

$\text{Co}^2\text{N}^9\text{H}^{28}\text{OCl}^5$  (Anhydre) = 464,468.

| p      | p/M      | $\Delta$ | K    |
|--------|----------|----------|------|
| 0,3461 | 0,000745 | 0,064    | 85,9 |
| 0,6918 | 0,00149  | 0,125    | 83,9 |
| 1,376  | 0,00296  | 0,241    | 81,4 |
| 2,071  | 0,00444  | 0,349    | 78,6 |
| 3,103  | 0,00668  | 0,494    | 73,9 |

La courbe abaissement moléculaire-concentrations est normalement une droite, figure 9, et l'abaissement moléculaire à l'origine est 87,4; cette valeur est presque égale à

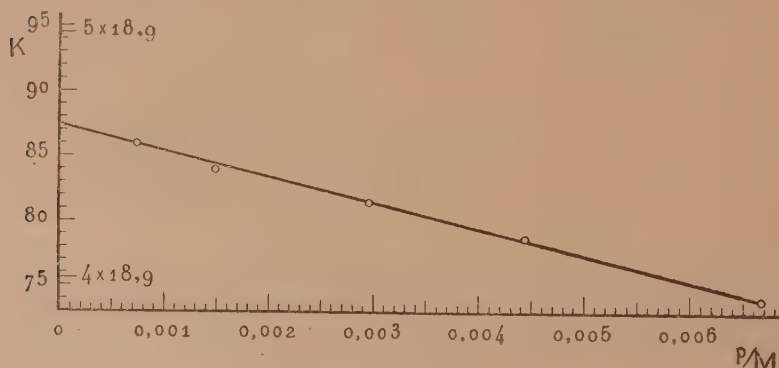


FIG. 9.

l'abaissement moléculaire à l'origine du bromure de  $\mu$ -amino-ol-octammine (p. 21) et elle est assez voisine du quintuple de la constante (91,5). Ainsi l'existence d'un cation complexe tétravalent en solution aqueuse est confirmé par cette nouvelle méthode d'étude.

#### BROMURE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-BROMO-OCTAMMONIO-HYDRINE

En étudiant le bromure de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine, nous avons trouvé qu'il se comporte d'une manière anormale dans l'eutectique glace-chlorate de potassium.

$$\text{Co}^2\text{N}^9\text{H}^{28}\text{OBr}^5 = 687,756.$$

| p      | p/M      | $\Delta$ | K    |
|--------|----------|----------|------|
| 0,4000 | 0,000582 | 0,056    | 96,2 |
| 0,6000 | 0,000872 | 0,079    | 90,7 |
| 0,8000 | 0,00117  | 0,101    | 86,2 |
| 1,200  | 0,00175  | 0,149    | 85,2 |
| 1,800  | 0,00262  | 0,216    | 82,4 |
| 2,400  | 0,00349  | 0,280    | 80,3 |
| 3,600  | 0,00523  | 0,402    | 76,9 |

La courbe abaissments moléculaires-concentrations commence, à partir des plus fortes concentrations, par une ligne droite CD, figure 10, puis elle s'incurve brusquement

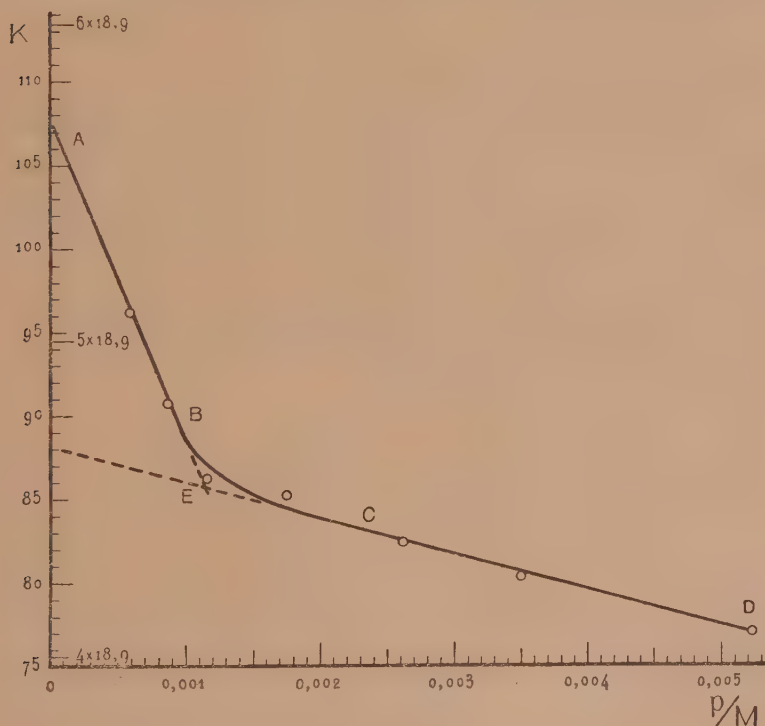


FIG. 10.

en CB, enfin elle se relève rapidement et redevient sensiblement droite en AB. L'abaissement moléculaire à l'origine est 107,5, cette valeur est plus voisine du sextuple

( $6 \times 18,9 = 113,4$ ) que du quintuple de la constante (94,5).

Le prolongement de la ligne droite CD coupe l'axe d'abaissements moléculaires au point 88. Cette valeur est voisine du quintuple de la constante et elle est ainsi presque égale aux abaissements moléculaires à l'origine du chlorure précédent et du bromure de dicobalt-III- $\mu$ -amino-ol-octamine (p. 21) qui renferment sans doute cinq ions.

Les prolongements des lignes AB et CD se coupent en E. Ce point de transformation se rapporte à une concentration de 0,00115 mol.-gr. de complexe pour 100 gr. d'eau.

Cette anomalie peut s'expliquer facilement de la manière suivante. On sait que ce bromure est instable en solution aqueuse à la température ordinaire ; il se transforme finalement en sel  $\mu$ -amino-ol-octamine. La solution assez concentrée renferme surtout des cations complexes  $\mu$ -amino-bromo-hydrine tétravalents, pour des concentrations inférieures à 0,00115 mol.-gr. de sel complexe pour 100 gr. d'eau ces cations se décomposent. Puisque l'abaissement moléculaire à l'origine se rapproche du sextuple de la constante, dans l'eutectique glace-chlorate de potassium, l'ion  $\mu$ -amino-bromo-hydrine tétravalent pour une dilution infinie ne se transforme qu'en un ion dicobalt-III- $\mu$ -amino-octammonio-dihydrine pentavalent (<sup>27</sup>).

---

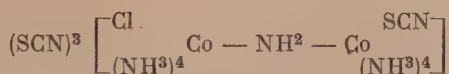
## CHAPITRE VI

### SELS DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-OCTAMMINE.

#### PRÉPARATION

Ce sont des sels obtenus en remplaçant la molécule  $H^2O$  à l'intérieur des hydrines précédentes par un anion monovalent. Les dérivés de la chloro-hydrine ont déjà été préparé par Werner. Nous avons obtenu deux sels nouveaux à partir de la bromo-hydrine.

#### THIOCYANATE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-CHLORO-THIOCYANATO-OCTAMMINE



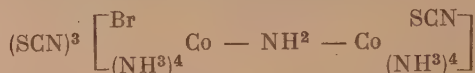
Ce thiocyanate est préparé suivant la méthode de Werner (<sup>28</sup>).

On dissout 12 gr. de chlorure de  $\mu$ -amino-chloro-octammonio-hydrine dans 100 cc. d'eau glacée et ajoute à cette solution filtrée du thiocyanate d'ammonium pulvérisé. On filtre les cristaux bruns fins obtenus, les lave et les sèche comme d'habitude. Rendement 7,5 gr.

- I. 0,4018 gr. de sel donne 0,0899 gr. de Co.  
0,4075 gr. de sel donne 0,1030 gr. de AgCl (Méthode de Carius).  
0,1000 gr. de sel dégage 30,9 cc. de  $N^2$  à 728,7 mm. et 19°5 C.
- II. 0,4006 gr. de sel donne 0,898 gr. de Co.  
0,1018 gr. de sel dégage 31,3 cc. de  $N^2$  à 724,5 mm. et 16° C.

|            | Calculé pour<br>$\text{Co}^2\text{N}^{13}\text{H}^{26}\text{C}^4\text{S}^4\text{Cl}$ | Trouvé |       |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
|            |                                                                                      | I      | II    |
| Co % ..... | 21,91                                                                                | 22,37  | 22,41 |
| N % .....  | 33,85                                                                                | 34,59  | 34,63 |
| Cl % ..... | 6,59                                                                                 | 6,25   | —     |

*THIOCYANATE DE DICOBALT-III-μ-A MINO-BROMO-THIOCYANATO-OCTAMMINE*



Par une méthode analogue nous avons obtenu ce nouveau sel.

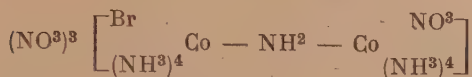
On ajoute du thiocyanate d'ammonium pulvérisé à une solution de 10 gr. de bromure de μ-amino-bromo-octammino-hydrine dissous dans 300 cc. d'eau glacée. Les cristaux se déposent. On les filtre immédiatement, les lave deux fois à l'alcool et une fois à l'éther et les sèche dans le vide sur l'acide sulfurique concentré pendant vingt-quatre heures. Rendement 7,5 gr.

- I. 0,3232 gr. de sel donne 0,0650 gr. de Co.  
0,1634 gr. de sel donne 0,0327 gr. de Co.  
0,1208 gr. de sel dégage 33,3 cc. de  $\text{N}^2$  à 727,7 mm. et 20° C.  
0,1272 gr. de sel dégage 34,9 cc. de  $\text{N}^2$  à 730,0 mm. et 21° C.  
0,3195 gr. de sel donne 0,0986 gr. de AgBr (Méthode de Carius).
- II. 0,2019 gr. de sel donne 0,0407 gr. de Co.  
0,1000 gr. de sel dégage 26,8 cc. de  $\text{N}^2$  à 736,2 mm. et 18° C.  
0,3980 gr. de sel donne 0,1212 gr. de AgBr.

|            | Calculé pour<br>$\text{Co}^2\text{N}^{13}\text{H}^{26}\text{C}^4\text{S}^4\text{Br}$ | Trouvé |       |       |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|
|            |                                                                                      | I      | II    |       |
| Co % ..... | 20,24                                                                                | 20,11  | 20,01 | 20,11 |
| N % .....  | 31,27                                                                                | 30,72  | 30,61 | 30,46 |
| Br % ..... | 13,72                                                                                | 13,14  |       | 12,96 |

C'est un sel cristalline, fin et brillant, de couleur brun rougeâtre. Il est très soluble dans l'eau.

NITRATE DE DICOLBALT-III- $\mu$ -AMINO-BROMO-  
NITRATO-OCTAMMINE



C'est un autre nouveau sel de cette série. Il est préparé en traitant le bromure de bromo-hydrine avec du nitrate d'ammonium.

On dissout 15 gr. de bromure de bromo-hydrine dans 450 cc. d'eau glacée. On filtre aussitôt la solution et y ajoute immédiatement 150 cc. d'une solution concentrée ammoniacale de nitrate d'ammonium (200 gr. de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  dissous dans 100 cc. d'eau et 50 cc. d'ammoniaque concentré,  $D = 0,90$ ). Un précipité volumineux se sépare instantanément. On le filtre, le lave à l'alcool et à l'éther et le sèche dans le vide sur l'anhydre phosphorique pendant trois à quatre heures. On obtient 10 gr. de nitrate de bromo-nitrato-octammine.

- I. 0,3802 gr. de sel donne 0,0727 gr. de Co.  
 0,1633 gr. de sel donne 0,0320 gr. de Co.  
 0,2917 gr. de sel donne 0,0927 gr. de AgBr.  
 0,1980 gr. de sel donne 0,0725 gr. de AgBr.  
 0,0532 gr. de sel dégage 14,0 cc. de  $\text{N}_2$  à 747,5 mm. et  $21^\circ \text{C}$ .  
 II. 0,4024 gr. de sel donne 0,0768 gr. de Co.  
 0,2210 gr. de sel donne 0,0693 gr. de AgBr.

|            | Calculé pour<br>$\text{Co}_2\text{N}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^{12}\text{Br}$ | Trouvé |       |       |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|
|            |                                                                               | I      | II    |       |
| Co % ..... | 19,71                                                                         | 19,13  | 19,53 | 19,08 |
| Br % ..... | 13,36                                                                         | 13,52  | 13,86 | 13,34 |
| N % .....  | 30,45                                                                         | 30,05  | —     |       |

C'est un sel rouge violet très clair, cristallisant en aiguilles très fines. Il est soluble dans l'eau. Il est très instable ; si on l'abandonne à l'air, sa couleur passe au rouge plus foncé. Mais si on le conserve sur de l'anhydre phosphorique dans un dessiccateur refroidi dans une glacière, il ne se transforme pas même en plusieurs jours. En solution, il se

transforme rapidement en un sel rouge. On fait recristalliser deux fois ce dernier en le dissolvant et en ajoutant de l'acide nitrique et du nitrate d'argent ; on obtient le nitrate de  $\mu$ -amino-ol-octammine.

- I. 0,3093 gr. de sel donne 0,0688 gr. de Co.  
 0,1053 gr. de sel dégage 32,7 cc. de  $N^2$  à 734,7 mm. et 19°5.  
 0,1551 gr. de sel donne 0,0722 gr. de  $H^2O$  (par combustion).  
 II. 0,4100 gr. de sel donne 0,0919 gr. de Co.  
 0,0704 gr. de sel dégage 21,7 cc. de  $N^2$  à 740,8 mm. et 21°5 C.  
 0,1865 gr. de sel donne 0,0862 gr. de  $H^2O$ .

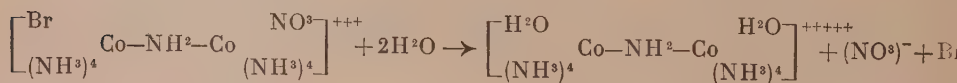
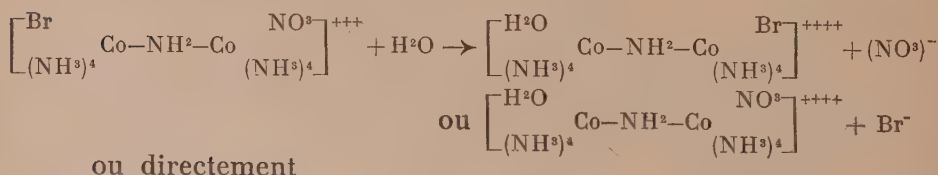
|      | Calculé pour<br>$Co^2N^{13}H^{27}O^{13}$ | Trouvé |       |
|------|------------------------------------------|--------|-------|
|      |                                          | I      | II    |
| Co % | 22,04                                    | 22,24  | 22,41 |
| N %  | 34,02                                    | 35,04  | 34,83 |
| H %  | 5,09                                     | 5,21   | 5,17  |

(Nous avons préparé le nitrate de dicobalt-III- $\mu$ -amino-nitrato-octammine suivant la méthode de Werner <sup>(29)</sup> mais nous n'avons obtenu qu'un sel contenant une quantité de chlore très inférieur à la quantité théorique ; 4,4 % au lieu de 6,4 %).

## ÉTUDE PAR MESURE DE CONDUCTIVITÉ

### NITRATE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-BROMO-NITRATO-OCTAMMINE

Nous avons vu que ce nitrate se transforme finalement en sel  $\mu$ -amino-ol-octammine, le premier stade de cette transformation est donc :



Nous avons travaillé d'abord avec ce nitrate seul à la concentration de 0,001 mol.-gr. de complexe par litre et à 18° C. Puis, nous avons ajouté 0,001 mol.-gr. de sels et d'acides correspondants et nous avons étudié leur influence sur la transformation.

| Complexe seul    |                          | En présence de NO <sup>3</sup> K |                          | En présence de NaBr |                          |
|------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| Temps en minutes | Conductivité moléculaire | Temps en minutes                 | Conductivité moléculaire | Temps en minutes    | Conductivité moléculaire |
| 5                | 515,0                    | 5                                | 497,8                    | 5                   | 494,3                    |
| 10               | 570,0                    | 10                               | 539,9                    | 10                  | 541,4                    |
| 15               | 604,0                    | 15                               | 572,5                    | 15                  | 573,8                    |
| 20               | 632,0                    | 20                               | 600,5                    | 20                  | 593,2                    |
| 30               | 664,3                    | 30                               | 643,2                    | 30                  | 631,1                    |
| 45               | 703,2                    | 45                               | 674,2                    | 45                  | 665,0                    |
| 65               | 724,7                    | 65                               | 694,9                    | 65                  | 685,2                    |
| 95               | 745,2                    | 95                               | 709,7                    | 95                  | 703,0                    |
| 125              | 749,8                    | 125                              | 714,5                    | 125                 | 703,0                    |
| 155              | 753,9                    | 155                              | 716,9                    | 155                 | 703,0                    |
| 185              | 753,9                    | 185                              | 716,9                    | 185                 | 703,0                    |
| 215              | 753,9                    |                                  |                          |                     |                          |

| En présence de NO <sup>3</sup> H |                          | En présence de HBr |                          |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| Temps en minutes                 | Conductivité moléculaire | Temps en minutes   | Conductivité moléculaire |
| 5                                | 467,0                    | 5                  | 463,0                    |
| 10                               | 497,0                    | 10                 | 517,5                    |
| 15                               | 532,8                    | 15                 | 540,0                    |
| 20                               | 561,2                    | 20                 | 562,9                    |
| 30                               | 600,4                    | 25                 | 586,8                    |
| 45                               | 634,2                    | 35                 | 623,0                    |
| 75                               | 656,1                    | 50                 | 652,0                    |
| 105                              | 688,7                    | 80                 | 691,0                    |
| 135                              | 692,9                    | 110                | 706,7                    |
| 165                              | 692,9                    | 140                | 706,7                    |
| 195                              | 692,9                    | 170                | 706,7                    |

Les courbes de conductivité moléculaire en fonction du temps pour le complexe seul et en présence de nitrate de potassium, de bromure de sodium, des acides nitrique et bromhydrique (fig. 11), ont la même allure que dans le cas du bromure de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine (fig. 7). Pour le complexe seul, la conductivité moléculaire à l'origine est

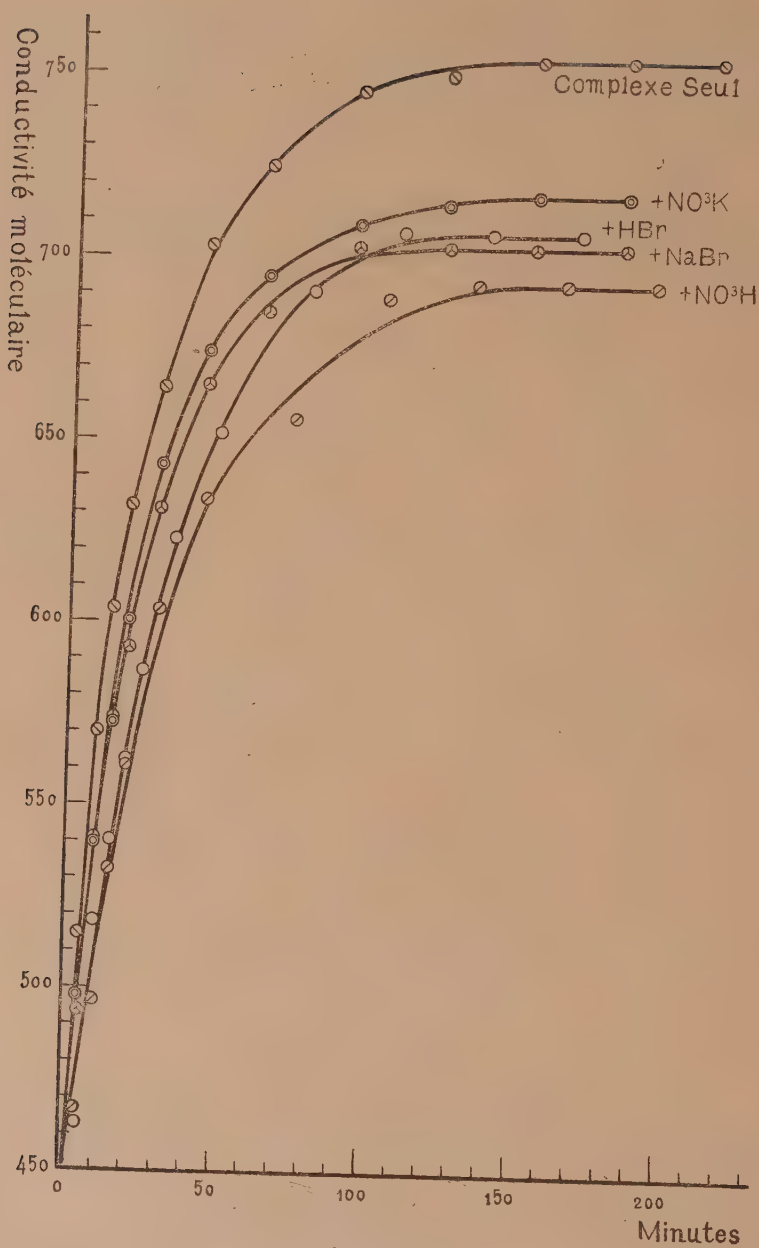


FIG. 11.

450. Puisque cette valeur est du même ordre de grandeur que celles de complexe renfermant cinq ions, nous pouvons dire que ce sel  $\mu$ -amino-octammine s'est transformé en sel  $\mu$ -amino-octammonio-hydrine en contact avec de l'eau. Tandis que ce dernier est encore instable, ils se transforme ensuite en sel  $\mu$ -amino-ol, la conductivité moléculaire s'élève beaucoup. Comme dans le cas du sel  $\mu$ -amino-nitrato-hydrine, la transformation est tellement rapide, le sel bromo-nitrate-octammine se change certainement en sel  $\mu$ -amino-bromo-hydrine quand il est mis en contact avec de l'eau.

Les présences de nitrate, de bromure et des acides nitrique et bromhydrique n'ont que peu d'influence sur le mécanisme de transformation et l'équilibre finale. A l'origine, les conductivités moléculaires sont les mêmes que celle du complexe seul.

### THIOCYANATE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-BROMO- THIOCYANATO-OCTAMMINE

Ce thiocyanate se comporte comme le sel  $\mu$ -amino-octammine précédent.

| Complexe seul       |                             | En présence de HBr  |                             | En présence de $\text{NH}_4\text{Br}$ |                             |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Temps<br>en minutes | Conductivité<br>moléculaire | Temps<br>en minutes | Conductivité<br>moléculaire | Temps<br>en minutes                   | Conductivité<br>moléculaire |
| 5                   | 508,5                       | 5                   | 443,1                       | 5                                     | 464,5                       |
| 10                  | 556,6                       | 10                  | 480,8                       | 10                                    | 540,7                       |
| 15                  | 598,0                       | 15                  | 516,9                       | 15                                    | 564,9                       |
| 25                  | 645,9                       | 25                  | 563,3                       | 25                                    | 610,5                       |
| 40                  | 687,4                       | 40                  | 606,9                       | 40                                    | 655,3                       |
| 70                  | 713,2                       | 70                  | 650,4                       | 70                                    | 686,7                       |
| 100                 | 721,7                       | 100                 | 664,5                       | 100                                   | 694,3                       |
| 130                 | 721,7                       | 130                 | 672,3                       | 130                                   | 697,6                       |
| 160                 | 721,7                       | 160                 | 672,3                       | 160                                   | 697,6                       |
| 190                 | 721,7                       | 190                 | 672,3                       | 190                                   | 697,6                       |

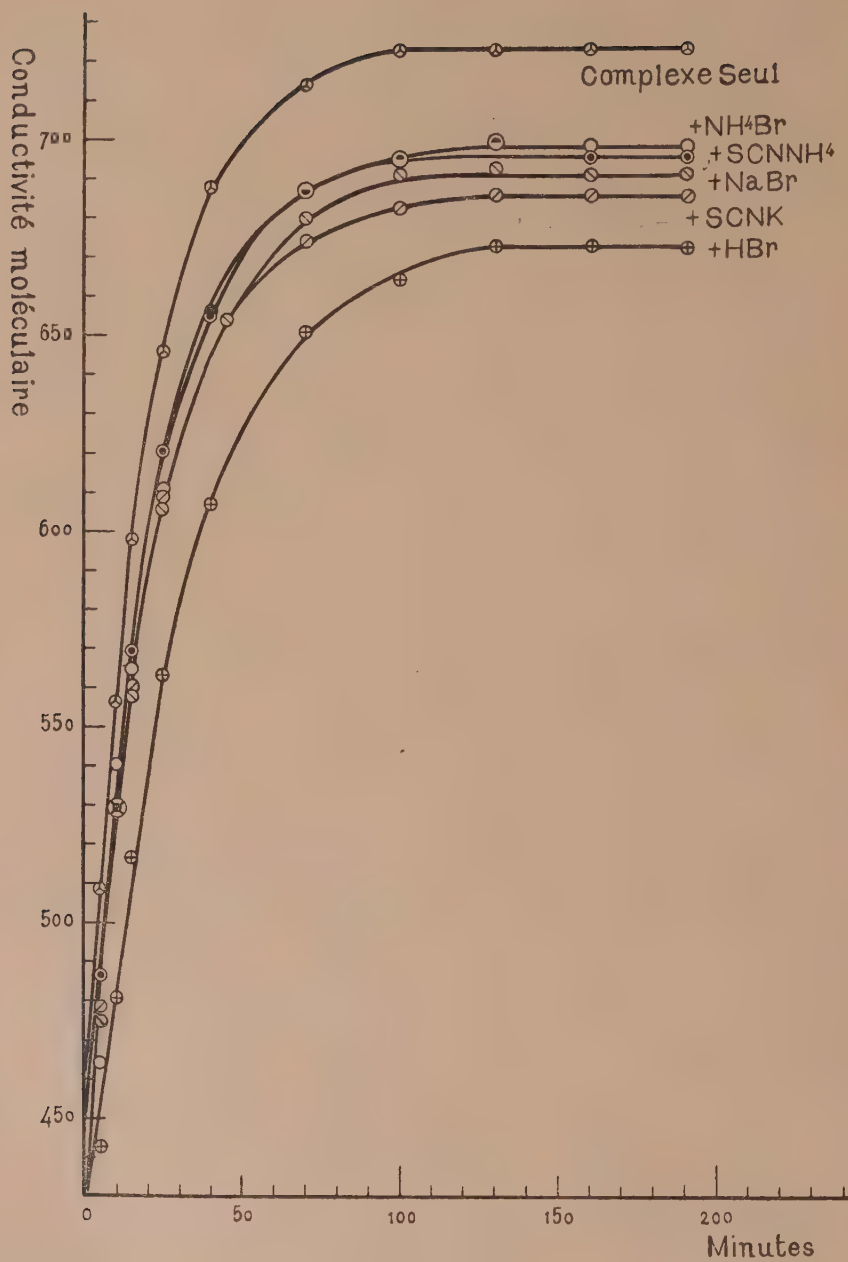


FIG. 12.

| En présence de NaBr |                          | En présence de SCNK |                          | En présence de SCNNH <sup>+</sup> |                          |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Temps en minutes    | Conductivité moléculaire | Temps en minutes    | Conductivité moléculaire | Temps en minutes                  | Conductivité moléculaire |
| 5                   | 474,5                    | 5                   | 478,9                    | 5                                 | 486,4                    |
| 10                  | 529,9                    | 10                  | 528,9                    | 10                                | 528,7                    |
| 15                  | 557,8                    | 15                  | 560,4                    | 15                                | 569,6                    |
| 25                  | 606,0                    | 25                  | 609,0                    | 25                                | 620,2                    |
| 45                  | 653,8                    | 40                  | 642,9                    | 40                                | 654,7                    |
| 70                  | 679,4                    | 70                  | 673,9                    | 70                                | 686,4                    |
| 100                 | 690,2                    | 100                 | 682,2                    | 100                               | 694,4                    |
| 130                 | 691,9                    | 130                 | 685,3                    | 130                               | 698,7                    |
| 160                 | 690,2                    | 160                 | 685,3                    | 160                               | 694,4                    |
| 190                 | 690,2                    | 190                 | 685,3                    | 190                               | 694,4                    |

Les courbes de conductivité moléculaire en fonction du temps pour le complexe seul et en présence d'acide bromhydrique, de bromure et de thiocyanate (fig. 12), ont la même allure que dans le cas du nitrate de bromo-nitrato-octammine. Pour le sel seul, la conductivité moléculaire à l'équilibre est plus grande. Mais à l'origine, les conductivités moléculaires sont voisines.

Conductivité moléculaire  
à l'origine

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| Complexe seul .....                           | 462 |
| En présence d'acide bromhydrique .....        | 430 |
| En présence de bromure d'ammonium .....       | 430 |
| En présence de bromure de sodium .....        | 450 |
| En présence de thiocyanate de potassium ..... | 450 |
| En présence de thiocyanate d'ammonium .....   | 450 |

Puisque la conductivité moléculaire à l'origine est également du même ordre de grandeur que celle de complexe renfermant cinq ions, ce bromo-thiocyanato-octammine est aussi transformé en sel  $\mu$ -amino-octammonio-hydrine en contact avec de l'eau.

Les présences des bromures, des thiocyanates et de l'acide bromhydrique n'ont que peu d'influence sur le mécanisme de transformation et l'équilibre final.

### THIOCYANATE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO- CHLORO-THIOCYANATO-OCTAMMINE

Le thiocyanate de chloro-thiocyanato-octammine est très différent ; en l'étudiant par des mesures de conductivité

moléculaire en fonction du temps on voit qu'il ne comporte pas comme les deux complexes précédents.

| Complexe seul    |                          | En présence de KCl |                          | En présence de $\text{SCNNH}^4$ |                          |
|------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| Temps en minutes | Conductivité moléculaire | Temps en minutes   | Conductivité moléculaire | Temps en minutes                | Conductivité moléculaire |
| 5                | 447,6                    | 5                  | 429,0                    | 5                               | 430,0                    |
| 10               | 452,9                    | 10                 | 429,0                    | 10                              | 430,0                    |
| 15               | 458,9                    | 15                 | 435,6                    | 15                              | 434,4                    |
| 25               | 475,6                    | 25                 | 449,4                    | 25                              | 452,2                    |
| 40               | 483,3                    | 40                 | 465,1                    | 40                              | 461,5                    |
| 60               | 474,7                    | 60                 | 456,6                    | 60                              | 452,2                    |
| 90               | 468,7                    | 90                 | 451,8                    | 90                              | 443,1                    |
| 120              | 468,7                    | 120                | 451,8                    | 120                             | 443,1                    |
| 150              | 468,7                    | 150                | 451,8                    | 150                             | 443,1                    |

| En présence de HCl |                          | En présence de HBr |                          | En présence de $\text{NO}_2\text{H}$ |                          |
|--------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Temps en minutes   | Conductivité moléculaire | Temps en minutes   | Conductivité moléculaire | Temps en minutes                     | Conductivité moléculaire |
| 5                  | 399,8                    | 5                  | 375,6                    | 5                                    | 381,8                    |
| 10                 | 343,0                    | 10                 | 315,9                    | 10                                   | 318,0                    |
| 15                 | 273,5                    | 15                 | 221,9                    | 15                                   | 239,9                    |
| 25                 | 146,1                    | 25                 | 144,0                    | 25                                   | 142,2                    |
| 30                 | 153,6                    | 30                 | 156,1                    | 30                                   | 155,6                    |
| 40                 | 177,3                    | 40                 | 179,0                    | 40                                   | 175,3                    |
| 60                 | 190,9                    | 60                 | 185,7                    | 60                                   | 183,0                    |
| 90                 | 189,3                    | 90                 | 181,9                    | 90                                   | 180,7                    |
| 120                | 189,3                    | 120                | 181,9                    | 120                                  | 180,5                    |
| 150                | 189,3                    | 150                | 181,9                    | 150                                  | 180,7                    |

Pour le complexe seul, la conductivité moléculaire croît d'abord, passe par un maximum, puis s'abaisse un peu pour atteindre l'équilibre (fig. 13). A l'origine, la conductivité moléculaire est 442 qui correspond encore à un sel de cinq ions. En présence de chlorure de potassium et de thiocyanate d'ammonium, la conductivité moléculaire reste constante pendant dix minutes, puis elle varie de la même manière que celle du complexe seul, mais est un peu au-dessous de celle-ci.

En présence d'acide chlorhydrique et également d'autres acides tels que les acides nitrique et bromhydrique, la courbe conductivité moléculaire-temps est différente (fig. 13).

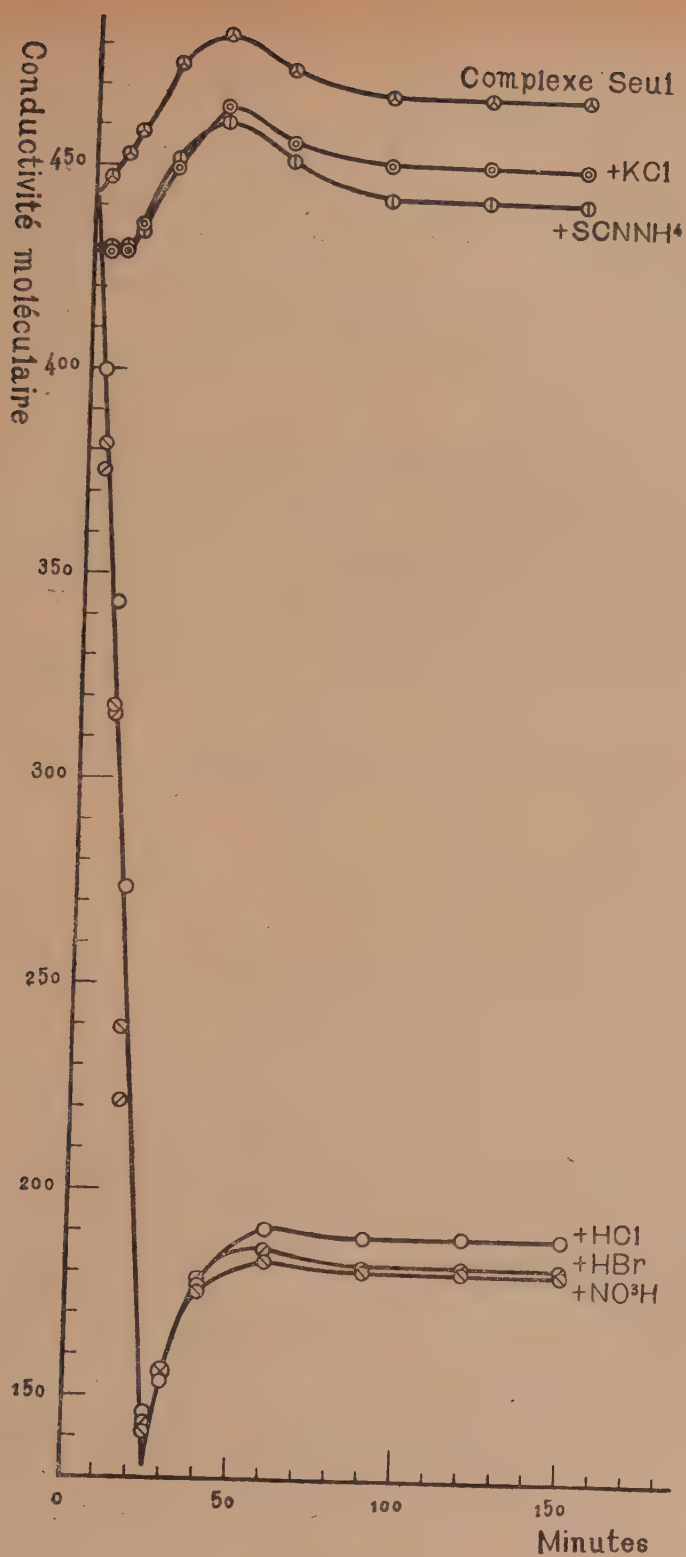


FIG. 13.

Au début, elle s'abaisse rapidement et est une ligne droite, puis elle remonte et présente un maximum de conductivité moléculaire assez proche de la valeur atteinte à l'équilibre. Toutes ces courbes sont presque identiques. Malgré cette anomalie curieuse, la conductivité moléculaire à l'origine en présence de n'importe quel acide, est la même que celle du complexe seul.

Nous avons constaté, au contraire, que ni le chlorure de chloro-octammonio-hydrine ni le thiocyanate de bromo-thiocynato-octammine se comportent de la même manière que ce complexe. Il est probable que l'ion complexe thiocyanato-octamminio-hydrine tétravalent se forme aussitôt que ce  $\mu$ -amino-octammine est dissous dans l'eau.

En comptant la conductivité moléculaire sans retrancher celle due à l'acide, nous avons les résultats suivants :

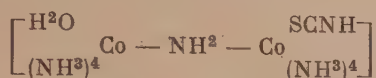
| En présence de    | Conductivité moléculaire |         |               |
|-------------------|--------------------------|---------|---------------|
|                   | A l'origine              | Minimum | A l'équilibre |
| HCl               | 819                      | 509     | 566,3         |
| HBr               | 825                      | 515     | 564,9         |
| NO <sup>3</sup> H | 817                      | 507     | 555,7         |

Les conductivités moléculaires à l'équilibre sont d'environ 560, ce qui correspond à un complexe de plus de cinq ions ; peut-être un de six ions se forme-t-il.

Ceci tient sans doute à l'ion  $H^+$  qui peut jouer un rôle important. Nous avons ensuite fait la mesure du  $pH$  de ce sel en présence d'acide chlorhydrique. Dans une solution fraîchement préparée la valeur du  $pH$  mesuré aussitôt, 3,05, correspond presque exactement à la solution acide employée (0,001 mol.-gr. par litre). Cette solution maintenue dans le thermostat à 18°C pendant une heure et demie, puis elle est retirée. Au bout de deux heures, le  $pH$  est 5,9, cette valeur montre qu'il ne reste qu'un millième de la quantité d'acide initiale. Au bout de deux heures et demie le  $pH$  est déjà 7,95.

Il est donc certain que les ions  $H^+$  disparaissent progressivement au cours de la transformation. Il peut y avoir une

entrée possible de l'ion  $H^+$  dans le radical complexe, et un ion pentavalent de formule peut-être



se forme.

En résumé, par la mesure de conductivité, nous avons trouvé que tous ces trois  $\mu$ -amino-octammines, dans la solution bien diluée, se transforment immédiatement en sels  $\mu$ -amino-hydrine. La présence d'acides ou de sels n'a pas d'influence particulière sur leur transformation sauf dans le cas de chlorure de chloro-thiocyanate-octammine.

## ÉTUDE PAR L'ABAISSEMENT MOLÉCULAIRE DU POINT D'EUTEXIE

### NITRATE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-BROMO- NITRATO-OCTAMMINE

Ce nitrate se dissout difficilement dans l'eau à basse température, c'est pourquoi nous le pulvérisons et le passons au tamis fin (70 trous par  $cm^2$ ).

$$Co^2N^{13}H^{24}O^{12}Br = 597,108.$$

| p      | p/M      | $\Delta$ | M    |
|--------|----------|----------|------|
| 0,4000 | 0,000670 | 0,055    | 82,1 |
| 0,6000 | 0,001005 | 0,081    | 80,6 |
| 0,8000 | 0,00134  | 0,107    | 80,0 |
| 1,200  | 0,00201  | 0,158    | 78,6 |
| 1,800  | 0,00302  | 0,228    | 75,5 |
| 2,400  | 0,00402  | 0,297    | 73,9 |

Malgré l'instabilité de ce sel, il se comporte assez normalement dans l'eutectique glace-chlorate de potassium. La courbe abaissements moléculaires-concentrations, (fig. 14), est sensiblement une ligne droite. L'abaissement moléculaire à l'origine est 83,4, valeur qui est plus proche du quadruple ( $4 \times 18,9 = 75,6$ ) que du quintuple de la constante (94,5).

La dissolution de la poudre fine commence au-dessus de  $0^{\circ}\text{C}$  et elle est complète en cinq à six minutes au moins. Mais à la fin de la mesure, faite à une concentration de 2,4 gr. de sel pour 100 gr. d'eau, il précipite du sel rouge.

Ce nitrate se décompose très rapidement même à basse température : si l'on effectue l'expérience avec une concentration en sel inférieure à 2,4 gr. pour 100 gr. d'eau il ne précipite plus de sel rouge, mais deux mesures faites successivement avec la même solution ne donnant pas le même

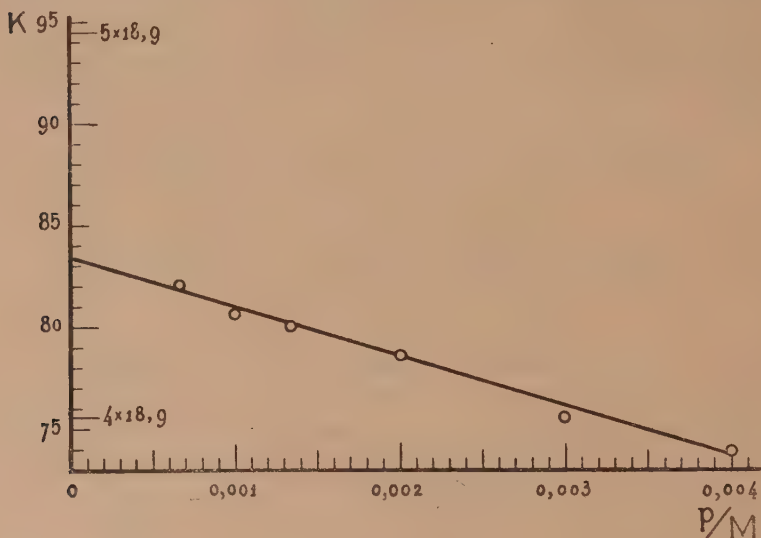


FIG. 14.

abaissement moléculaire. La deuxième mesure donne toujours un abaissement plus grand que la première. L'abaissement moléculaire à l'origine que l'on trouve expérimentalement est plus élevé que la valeur réelle par suite de cette transformation.

#### *THIOCYANATE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO-BROMO-THIOCYANATO-OCTAMMINE*

En étudiant ce thiocyanate dans l'eutectique glace-chlorate de potassium, nous avons obtenu une courbe abaissements

moléculaires-concentrations anormale (fig. 15), mais ressemblant à celle du bromure de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine (fig. 10).

$$\text{Co}^2\text{N}^{13}\text{H}^{26}\text{S}^4\text{Br} = 582,348.$$

| p      | p/M      | $\Delta$ | K    |
|--------|----------|----------|------|
| 0,4000 | 0,000687 | 0,061    | 88,8 |
| 0,6000 | 0,00103  | 0,089    | 86,4 |
| 0,8000 | 0,00137  | 0,117    | 85,4 |
| 1,000  | 0,00172  | 0,141    | 82,0 |
| 1,200  | 0,00206  | 0,167    | 81,1 |
| 1,400  | 0,00241  | 0,195    | 80,8 |
| 1,800  | 0,00309  | 0,250    | 80,9 |
| 2,400  | 0,00412  | 0,328    | 79,5 |

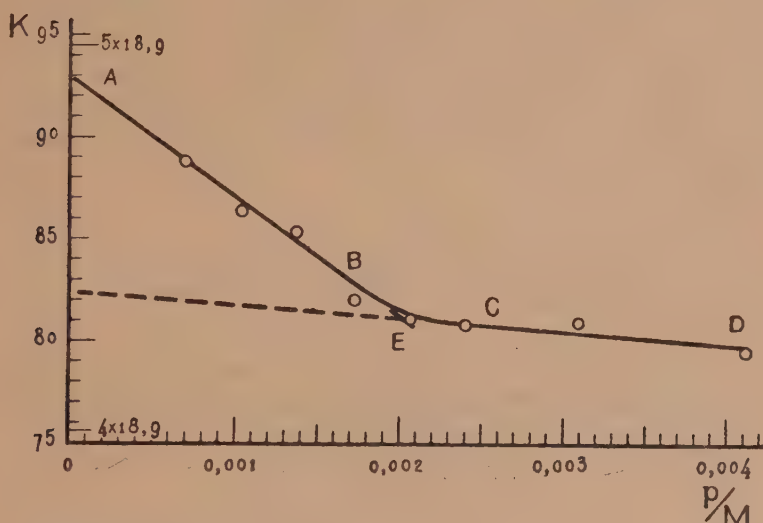


FIG. 15.

La courbe est composée de deux lignes droites AB et CD reliées par une partie incurvée en BC. L'abaissement moléculaire à l'origine est 93, très voisin du quintuple de la constante (94,5). Cette valeur ne correspond donc pas à un sel de quatre ions. Le point de transformation E, intersection des prolongements de AB et CD, se rapporte à une concentration de 0.002 mol.-gr. de sel complexe pour 100 gr. d'eau. Le prolongement de CD coupe l'axe d'abaissement moléculaire à 82,2 qui est voisine du quadruple de la constante (75,6).

Ce fait peut s'expliquer ainsi. La solution de ce thiocyanate assez concentrée ne renferme que des ions complexes  $\mu$ -amino-bromo-thiocyanato-octammine trivalents et des ions  $(SCN)^-$ . Au delà d'une concentration de 0,002 mol.-gr. de sel complexe pour 100 gr. d'eau, les cations complexes trivalents s'hydratent considérablement en cations  $\mu$ -amino-octammonio-hydrine tétravalents et anions monovalents. Cette transformation est complète à l'origine (solution infiniment diluée) par conséquent, le nombre d'ions s'élève de quatre à cinq.

Dans l'eutectique glace-chlorate potassium et en présence d'ion  $\mu$ -amino-bromo thiocyanato-octammine, la transformation d'ion  $\mu$ -amino-octammonio-hydrine n'est pas importante pour les températures inférieures à 0° C, sinon on trouverait un abaissement moléculaire à l'origine encore supérieur.

### THIOCYANATE DE DICOBALT-III- $\mu$ -AMINO- CHLORO-THIOCYANATO-OCTAMMINE

Ce thiocyanate se comporte, dans l'eutectique glace-chlorate de potassium, d'une manière tout à fait différente des autres complexes que nous avons étudiés.

$$Co^2N^{13}H^{26}S^4C^4Cl = 537,892.$$

| p     | p/M      | $\Delta$ | K    |
|-------|----------|----------|------|
| 0,400 | 0,000744 | 0,061    | 82,0 |
| 0,600 | 0,00112  | 0,093    | 83,0 |
| 1,200 | 0,00223  | 0,190    | 85,2 |
| 1,600 | 0,00297  | 0,247    | 83,2 |
| 2,200 | 0,00409  | 0,324    | 79,2 |
| 3,000 | 0,00558  | 0,426    | 76,4 |

La courbe abaissements moléculaires-concentrations n'est ni droite ni simplement incurvée (fig. 16). A partir des fortes concentrations, elle s'élève d'abord notablement, passe par un maximum et elle s'abaisse brusquement en se rapprochant de l'axe d'abaissement moléculaire.

L'abaissement moléculaire à l'origine, 80,5, est voisin du

quadruple de la constante (75, 6) et ainsi tout près de 82,2, valeur obtenue par prolongement de la ligne droite CD du thiocyanate de bromo-thiocyanato-octammine (fig. 15). Ici la courbe se compose sensiblement de deux parties dont l'une CD est légèrement incurvée et l'autre AB est droite. La tangente à CD en C coupe l'axe des K pour une valeur très voisine du quintuple de la constante (94,5), et elle rencontre le prolongement de AB au point E, correspondant à une concentration de 0,00235 mol.-gr. de complexe pour 100 gr. d'eau.

Nous croyons que ce phénomène anormal doit être inter-

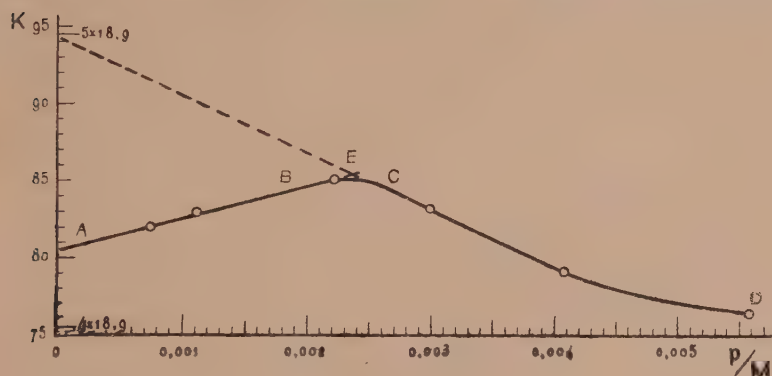


FIG. 16.

prété de la manière suivante. Dans la solution concentrée de ce thiocyanate, il y a des molécules non-ionisées et des ions complexes partiellement ionisés (le cation complexe est lié avec 1, ou 2 ions  $(SCN)^-$ ). Par dilution, la tendance de l'ion complexe chloro-thiocyanato-octammine à se transformer en ion  $\mu$ -amino-octammino-hydrine augmente et en même temps l'ionisation se complète. (Les courbes abaissements moléculaires-concentrations des sels renferment plus de trois ions se relèvent notablement en se rapprochant de l'axe des K (fig. 2), ce phénomène est sans doute dû à l'ionisation partielle de la molécule en solution concentrée.)

A partir d'une concentration de 0,00235 mol.-gr. de ce thiocyanate pour 100 gr. d'eau, les anions suffisent à empê-

cher la transformation ; et dans la solution infiniment diluée, il n'y a que le cation complexe chloro-thiocyanato-octammine trivalent et l'anion  $(\text{SCN})^-$ , par conséquent, l'abaissement moléculaire à l'origine est voisin du quadruple de la constante.

---

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

---

Tout d'abord, nous avons obtenu deux sels nouveaux, le nitrate de dicobalt-III- $\mu$ -amino-bromo-nitrato-octammine et le thiocyanate de dicobalt-III- $\mu$ -amino-bromo-thiocyanato-octammine, le premier par l'action d'une solution ammoniacale de nitrate d'ammonium et le deuxième par l'action de thiocyanate d'ammonium sur le bromure de dicobalt-III- $\mu$ -amino-bromo-octammonio-hydrine.

Par l'action de l'acide bromhydrique fumant sur le sulfato-nitrate rouge impur nous pouvons préparer directement le bromure de dicobalt-III- $\mu$ -amino-ol-octammine. Le nitrate de  $\mu$ -amino-ol-octammine peut se préparer à partir de ce bromure et du bromure de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine.

Le sel cobalt-III-cobalt-IV- $\mu$ -amino-peroxo octammine est quantitativement réduit par une solution acide d'iodure de potassium, ou par une solution ferreuse acide; dans les deux cas un atome et demi d'oxygène est libéré de chaque molécule de sel. Par comparaison avec la réduction de l'eau oxygénée, nous avons constaté que le pont « peroxo » dans

ce sel a la constitution  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \parallel \end{array}$ . Ce sel est réduit par chauffage

avec de l'acide bromhydrique, ce qui permet de préparer les bromures de  $\mu$ -amino-ol-octammine et de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine. Par contre l'acide chlorhydrique chaud ne transforme le nitrate de sel- $\mu$ -amino-peroxo qu'en chlorure correspondant.

Dans l'eutectique glace-chlorate de potassium (constante d'abaissement moléculaire, 18,9; point d'eutexie, — 0°,804C; composition, H<sup>2</sup>O : 100, ClO<sup>3</sup>K : 3,08) le chlorure de

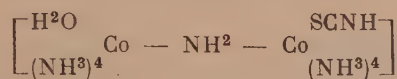
$\mu$ -amino-peroxo-octammine, le bromure de  $\mu$ -amino-ol-octammine et le chlorure de  $\mu$ -amino-chloro-octammonio-hydrine se comportent normalement, nous avons confirmé qu'ils renferment cinq ions. Le nitrate de bromo-nitrato-octammine, malgré sa courbe abaissements moléculaires - concentrations qui a une allure normale, donne un résultat un peu supérieur.

Le bromure de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine et le thiocyanate de bromo-thiocyanato-octammine se comportent anormalement dans le même eutectique. Ceci conduit à admettre qu'en solution très diluée l'ion bromo-hydrine se transforme en ion  $\mu$ -amino-octammonio-dihydrine, tandis que l'ion bromo-thiocyanato-octammine ne se transforme qu'en ion  $\mu$ -amino-octommonio-hydrine. L'anomalie de comportement de thiocyanate de  $\mu$ -amino-chloro-thiocyanato octammine est différente. Ce complexe a également la tendance à se transformer en sel  $\mu$ -amino-octammonion-hydrine, mais l'accroissement de la concentration en ion  $(SCN)^-$  par dilution empêche cette transformation et dans la solution infiniment diluée, il n'existe que l'ion  $\mu$ -amino-chloro-thiocyanato-octammine.

La conductivité moléculaire à  $18^\circ C$ , pour une concentration de 0,001 mol.-gr. pour les complexes polynucléaires stables renfermant cinq ions, tels que les sels  $\mu$ -amino-ol-octammine et  $\mu$ -amino-peroxo-octammine, est comprise entre 400 et 500. Pour le chlorure de  $\mu$ -amino-chloro-hydrine et le bromure de  $\mu$ -amino-bromo-hydrine, la conductivité moléculaire à l'origine est de même ordre de grandeur. Mais dans le cas du nitrate de  $\mu$ -amino-nitrato-hydrine, le résultat est assez différent, ce complexe se transforme à peu près complètement aussitôt qu'il est mis en contact avec de l'eau ; il en résulte que sa conductivité moléculaire à l'origine est beaucoup plus grande. La présence d'acide correspondant n'a pas d'influence particulière sur la transformation.

Le nitrate de bromo-nitrato-octammine et le thiocyanate de bromo-thiocyanato-octammine ont une conductivité moléculaire à l'origine voisine de celle des complexes formés de

cinq ions, ce qui est dû à la transformation en sel octammonio-hydrine. La présence de sels ou d'acides dont l'anion se retrouve à l'extérieur ou à l'intérieur du complexe n'a pas d'influence particulière. Le thiocyanate de chloro-thiocyanato-octammine, seul ou en présence de sels se comporte d'une manière presque semblable à celle des deux précédents. Mais la présence d'un acide quelconque produit un phénomène particulier ; l'ion  $H^+$  disparaît au cours de la transformation. Il se peut qu'un ion complexe penta-valent



se forme en dissimulant l'ion  $H^+$ .

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

1. ROSE. — Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg, 39, 1871.  
WERNER. — Ann., 375, 88, 1910.
  2. FRÉMY. — Ann. Chim. Phys. [3], 35, 257, 1852.
  3. VORTMANN. — Monatsh, 6, 412, 1885 et Ber., 22, 2653, 1889.
  4. VORTMANN. — Ber., 10, 1455, 1877.
  5. JÖRGENSEN. — J. prakt. Chim. [2], 31, 69, 1885.
  6. WERNER. — Ann., 375, 1, 1910.
  7. MATSUNO. — J. Collège Univ. Tokyo, 41, Art. 11, 1921.
  8. MULLER. — Ann. de Chim. [8], 11, 143, 1937.
  9. CORNEC et MULLER. — Comp. Rend., 194, 1735-1932.
  10. MULLER. — Ann. de Chim. [8], 11, 154, 1937.
  11. CORNEC et KROMBACH. — Bull. Soc. Chim. [4], 51, 667, 1932.
  12. MULLER. — Ann. de Chim. [8], 11, 152, 1937.
  13. WERNER. — Ber., 40, 4609, 1907.
  14. WERNER. — Ber., 40, 4610, 1907.
  15. WERNER. — Ber., 40, 4611, 1907.
  16. WERNER. — Ber., 40, 4612, 1907.
  17. WERNER. — Ber., 40, 4614, 1907.
  18. WERNER. — Ann., 375, 16 et 62, 1910.
  19. WERNER. — Ber., 40, 4613, 1907.
  20. WERNER et GRÜN. — Ann., 375, 66, 1910.
  21. WERNER et GRÜN. — Ann., 375, 67, 1910.
  22. WERNER et GRÜN. — Ann., 375, 68, 1910.
  23. WERNER et GRÜN. — Ann., 375, 63, 1910.
  24. WERNER et SALZER. — Ann., 375, 45, 1910.
  25. WERNER. — Ann., 375, 11, 1910.
  26. WERNER. — Ber., 41, 3914, 1908.
  27. WERNER. — Ann., 375, 11, 1910.
  28. WERNER. — Ann., 375, 48, 1910.
  29. WERNER. — Ann., 375, 49, 1910.
-

## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                                                                         | Pages |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION .....                                                                                      | 1     |
| CHAPITRE I. — <i>Méthode d'étude</i> .....                                                              | 4     |
| Conductivité électrique .....                                                                           | 4     |
| L'abaissement du point d'eutexie .....                                                                  | 5     |
| Principe .....                                                                                          | 5     |
| Appareil et méthode de travail .....                                                                    | 6     |
| Abaissement du point d'eutexie glace-chlorate de potassium ..                                           | 7     |
| CHAPITRE II. — <i>Préparation de la matière première</i> .....                                          | 10    |
| Préparation du sulfate de Vortmann .....                                                                | 10    |
| Transformation du sulfate de Vortmann en sulfato-nitrate et<br>peroxo-nitrate .....                     | 12    |
| CHAPITRE III. — <i>Sel de dicobalt-III-<math>\mu</math>-amiono-ol-octammine</i> .....                   | 14    |
| Préparation .....                                                                                       | 14    |
| Chlorure .....                                                                                          | 14    |
| Bromure .....                                                                                           | 15    |
| 1 <sup>o</sup> Préparation directe à partir du sulfato-nitrate impur ..                                 | 16    |
| 2 <sup>o</sup> Réduction du peroxo-nitrate vert .....                                                   | 17    |
| Nitrate .....                                                                                           | 18    |
| 1 <sup>o</sup> A partir du bromure de $\mu$ -amiono-ol-octammine .....                                  | 18    |
| 2 <sup>o</sup> A partir du bromure de $\mu$ -amiono-bromo-hydrine .....                                 | 19    |
| Etude de la constitution .....                                                                          | 20    |
| CHAPITRE IV. — <i>Sels de cobalt-III-cobalt-IV-<math>\mu</math>-amiono-peroxo-octam-<br/>mine</i> ..... | 22    |
| Préparation .....                                                                                       | 22    |
| Nitrate .....                                                                                           | 22    |
| Sulfate .....                                                                                           | 22    |
| Chlorure .....                                                                                          | 23    |
| Etude de la constitution .....                                                                          | 24    |
| Dosage titrimétrique d'oxygène libérable et la constitution du pont<br>« peroxo » .....                 | 25    |
| Iodométrie .....                                                                                        | 25    |
| Oxydation du sel ferreux .....                                                                          | 27    |

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE V. — <i>Sels de dicobalt-III-<math>\mu</math>-amino-octammonio-hydrine</i> ..... | 29 |
| Préparation.....                                                                          | 29 |
| Chlorure de $\mu$ -amino-chloro-octammonio-hydrine.....                                   | 29 |
| Bromure de $\mu$ -amino-bromo-octammonio-hydrine.....                                     | 30 |
| 1. A partir du bromure de $\mu$ -amino-ol-octammine.....                                  | 30 |
| 2. A partir du nitrate de $\mu$ -amino-peroxo-octammine.....                              | 31 |
| Nitrate de $\mu$ -amino-nitrato-octammonio-hydrine.....                                   | 32 |
| Etude par mesure de conductivité.....                                                     | 32 |
| Chlorure de chloro-octammonio-hydrine.....                                                | 33 |
| Bromure de bromo-octammonio-hydrine.....                                                  | 35 |
| Nitrate de nitrato-octammonio-hydrine.....                                                | 35 |
| Etude par l'abaissement moléculaire du point d'eutéxie.....                               | 37 |
| Chlorure de chloro-octammonio-hydrine.....                                                | 37 |
| Bromure de bromo-octammonio-hydrine.....                                                  | 38 |
| CHAPITRE VI. — <i>Sels de dicobalt-III-<math>\mu</math>-amino-octammine</i> .....         | 41 |
| Préparation.....                                                                          | 41 |
| Thiocyanate de $\mu$ -amino-chloro-thiocyanato-octammine.....                             | 41 |
| Thiocyanate de $\mu$ -amino-bromo-thiocyanato-octammine.....                              | 42 |
| Nitrate de $\mu$ -amino-bromo-nitrato-octammine.....                                      | 43 |
| Etude par mesure de conductivité.....                                                     | 44 |
| Nitrate de bromo-nitrato-octammine.....                                                   | 44 |
| Thiocyanate de bromo-thiocyanato-octammine.....                                           | 47 |
| Thiocyanate de chloro-thiocyanato-octammine.....                                          | 49 |
| Etude par l'abaissement moléculaire du point d'eutéxie.....                               | 53 |
| Nitrate de bromo-nitrato-octammine.....                                                   | 53 |
| Thiocyanate de bromo-thiocyanato-octammine.....                                           | 54 |
| Thiocyanate de chloro-thiocyanato-octammine.....                                          | 56 |
| RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....                                                                | 59 |
| BIBLIOGRAPHIE.....                                                                        | 62 |

## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté :

### Propriétés physiques des composés organiques du deutérium.

Vu et approuvé :

*Paris, le 8 octobre 1938.*

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.





